Über die Salze der Antimonhexafluorwasserstoffsäure und über das Phosphorsulfotrifluorid

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Konstantin Askitopoulos

Dr. rer. nat.

aus Athen

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 12. 1936

Tag der Promotion: 22. 2. 1937

Dr. Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29.

738

Referenten: Professor Dr. Erich Tiede
Professor Dr. Max Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Schwestern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0280

Einleitung.

Die Alkalisalze der Antimon - hexafluorwasserstoffsäure, $HSbF_6$, waren zuerst von Marignac (1868) hergestellt worden. Diesem gelang damals aber die Reindarstellung noch nicht, so daß er die Eigenschaften dieser Verbindungen zum Teil nicht zutreffend beschrieb. Auf Veranlassung von Herrn Dozent Dr. Willy Lange habe ich das Studium der Antimon-hexafluorwasserstoffsäure und ihrer Derivate wieder aufgenommen mit dem Ziel, die Beziehungen dieser Säure zur gleichartig zusammengesetzten Phosphorverbindung HPF_6 zu klären. Vor allem lag mir daran, das Vorhandensein oder Fehlen einer Isomorphie in den beiden Salzreihen festzustellen. Dann interessierte mich noch die Frage nach der Bildung der Antimonfluorwasserstoffsäure.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit betrifft das Phosphorsulfotrifluorid. Diese gasförmige, an der Luft selbstentzündliche Verbindung war schon durch die Mitteilungen von Thorpe und Rodger (1888) und von Poulenc (1891) bekannt geworden. Mit den damaligen Hilfsmitteln war aber die Reindarstellung dieses Gases nicht möglich gewesen. Auch die Reaktionen dieser interessanten Verbindung konnten nur sehr unvollständig beschrieben werden. Ich dehnte daher meine Arbeiten auf das Studium des Phosphorsulfofluorids aus, stellte die Verbindung in reinster Form dar, ermittelte einige ihrer physikalischen Konstanten und studierte vor allem die Hydrolyse der Verbindung, bei der ich ein sehr gut kristallisierendes Salz der bisher unbekannten Thiodifluorphosphorsäure, $HPOSF_2$, isolieren konnte.

Über die Salze der Antimonhexafluorwasserstoffsäure, $HSbF_6$.

Die Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems

P, As, Sb, Bi

und die Elemente der dazugehörigen Nebengruppe

V, Nb, Ta

haben die Fähigkeit, negativ geladene Komplexe zu bilden, deren positives Zentralatom sie darstellen. In der vorliegenden Arbeit wurden speziell diejenigen Komplexverbindungen studiert, die von einem Element dieser Reihe in seiner fünfwertigen Wertigkeitsstufe gebildet werden und die Fluoratome als Liganden besitzen, sich also als Abkömmlinge einer Reihe von komplexen Fluorosäuren betrachten lassen. Da die betrachteten Komplexe negativ geladen sein sollen, die positiven Zentralatome aber die Wertigkeit 5 besitzen sollen, so müssen sich die Verbindungen, von denen hier die Rede ist, von Fluorosäuren von dem allgemeinen Typus $H[XF_6]$ ableiten lassen. Denn einerseits ist die Koordinationszahl 6 naturgemäß die kleinste, die im vorliegenden Falle in Frage kommt, und dann wird andererseits nach allem, was wir von komplexen Verbindungen wissen, diese Zahl nur sehr selten überschritten.

Einige der bis jetzt beschriebenen Salze von der allgemeinen Formel $Me^I[XF_6]$ sind recht stabile Verbindungen, einige von ihnen sogar durch besonders große Beständigkeit ausgezeichnet. W. Lange und E. Müller[1] haben die Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure $H[PF_6]$ beschrieben, C. Marignac[2] hat einige Alkalisalze der Antimonhexafluorwasserstoffsäure $H[SbF_6]$ untersucht, und von dem gleichen Forscher wurde auch das Kaliumsalz der Arsenhexafluorwasserstoffsäure $H[AsF_6]$

1. W. Lange und E. Müller, Ber. **63** (1930), 1058.
2. C. Marignac, Lieb. Ann. **145** (1868), 237.

dargestellt. Entsprechende Salze einer komplexen Wismuthexafluorwasserstoffsäure konnten bis jetzt nicht isoliert werden. Selbst aus sehr stark flußsauren Lösungen konnte O. Ruff[3] nur ein instabiles Oxyfluoridsalz, $BiOF_3$. 3KF, isolieren, so daß also das Anion $[BiF_6]'$ offenbar nicht existenzfähig ist und selbst in saurer Lösung zerfällt.

Von den Elementen der Nebenreihe der 5. Gruppe sind von einigen Forschern Salze der Niobhexafluorwasserstoffsäure[4] und der Tantalhexafluorwasserstoffsäure[5] beschrieben worden. Entsprechende Salze mit Vanadin als Zentralatom ließen sich bisher noch nicht darstellen; alle nach dieser Richtung hin angestellten Versuche waren bis jetzt vergeblich. Man kennt also die folgenden Hexafluoridionen:

$$[PF_6]', [AsF_6]', [SbF_6]', [NbF_6]', [TaF_6]'.$$

Die Darstellung der Verbindungen der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure war anfänglich recht schwierig. Später konnte jedoch eine sehr einfache Methode aufgefunden werden, um beliebige Mengen von Phosphorhexafluoriden darzustellen.[6] Bei der Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Ammoniumfluorid entsteht nämlich nach der Gleichung

$$PCl_5 + 6\ NH_4F = NH_4PF_6 + 5\ NH_4Cl$$

Ammoniumphosphorhexafluorid in recht guter Ausbeute. Aus dem Umsetzungsprodukt erfolgt dann die Isolierung und Weiterverarbeitung der $[PF_6]'$-Ionen über das Nitronsalz.

Die Phosphorhexafluoride zeigen bei ihrer Salzbildung ein der Perchlorsäure vollkommen gleiches Verhalten. Dies zeigt sich insbesondere daran, daß schwer löslichen Salzen der Perchlorsäure ebenfalls schwer lösliche Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure entsprechen, die durch besonders gutes

---

3. O. Ruff, Z. anorg. Chemie, **57** (1908), 220.

4. C. W. Balke, Journ. Am. chem. Soc., **30** (1908), 1664.

5. C. W. Balke, Journ. Am. chem. Soc., **27** (1905), 1140. — O. Hahn und K. Pütter, Z. Anorg. Chemie, **127** (1923), 162.

6. W. Lange und G. v. Krueger, Ber. **65** (1932), 1253.

Kristallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Das Anion $[PF_6]'$ verhält sich also bei der Bildung von Verbindungen wie ein Ion vom Typus $[ClO_4]'$, obwohl diese Anionen doch ganz verschieden aufgebaut sind. Nur bei den kristallographischen Eigenschaften dieser Salze zeigen sich Unterschiede. Die Alkaliphosphorhexafluoride kristallisieren regulär in Kuben oder rechteckigen Tafeln, während die Perchlorate, deren Anion einem andern Bautypus angehört, bei Zimmertemperatur rhombisch erscheinen.

Die Phosphorhexafluoride sind chemisch auffallend beständig. Das $[PF_6]'$-Ion gehört zu den stabilsten Halogenkomplexen, die man kennt. Die Säure selbst ist wohl eine starke Säure; die wäßrigen Lösungen ihrer Salze mit starken Basen reagieren neutral. Die Salzlösungen zeigen noch nach Wochen keine Hydrolyse und greifen daher Glas überhaupt nicht an. Wäßrige Alkalihydroxyde bewirken keine Zersetzung des Anions. Beim Zusammenschmelzen der Salze mit festem Ätznatron tritt erst bei 400 ° eine heftige Reaktion ein, wobei Orthophosphat und Fluorid entstehen. Seine hohe Stabilität verdankt das Anion $[PF_6]'$ seinem hochsymmetrischen Aufbau, wobei das Zentralatom P in Oktaederanordnung von 6 Fluorliganden umgeben ist. Nur dem Einfluß der starken Mineralsäuren widersteht das Phorphorhexafluorid-Ion nicht, vielmehr erleidet es besonders beim Erwärmen mit Mineralsäuren eine äußerst langsam verlaufende Hydrolyse. Allerdings gelingt es nicht, einzelne Abbaustufen des $[PF_6]'$, wie z. B. $[PF_5(OH)]'$ oder $[PF_4(OH)_2]'$, zu beobachten. Diese Zwischenstufen sind offenbar derart labile Gebilde, daß es nicht gelingt, sie auf irgend eine Weise abzufangen. Phosphor mit der Koordinationszahl 6 bildet keine stabilen Oxyfluorid-Ionen, während der Phosphor der gleichen Wertigkeit, der aber von 4 Liganden umgeben ist, dazu in ausgezeichneter Weise befähigt ist. Es sei hier auf die Ionen $[PO_2F_2]'$ und $[PO_3F]''$ hingewiesen, die ja leicht zugänglich sind.

Es war nun von Interesse, zu studieren, wie sich die chemischen Eigenschaften der Hexafluoride verändern, wenn das Element P durch die anderen fünfwertigen Elemente dieser Gruppe ersetzt wird. Solche Untersuchungen sind auch von be-

sonderem Wert für die Kristallchemie, da ja gesetzmäßige Beziehungen in den Kristallstrukturen analog gebauter Salze auftreten müssen, wenn man von P über As und Sb zu Bi übergeht. Nun zeigen die Arsenhexafluoride leider eine recht geringe Stabilität, indem sie durch Hydrolyse leicht verändert werden und ihre Kristalle zudem sehr schlecht ausgebildet sind. Ich habe mich deshalb der Untersuchung der Antimonhexafluoride zugewandt, da sie bedeutend stabilere Verbindungen darstellen und vor allem für kristallographische Untersuchungen besser geeignet sind.

Mit der Untersuchung der Antimonhexafluoride hat sich bis jetzt nur Marignac (l. c.) beschäftigt. Er stellte das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz dar, um eine eventuelle Isomorphie dieser Verbindungen mit analog gebauten Salzen des Niobs und Tantals zu prüfen. Doch gelang es ihm anscheinend nicht, wirklich reine Salze zu gewinnen. Nach seinen Angaben sind die Antimonhexafluoride sehr leicht löslich in Wasser, zerfließen beim Stehen an der Luft und werden dabei unter Abgabe von Fluorwasserstoff zersetzt. Ferner soll die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung noch nach 24 Stunden keine Rotfärbung durch ausgeschiedenes Antimonsulfid zeigen. Marignac stellte das Kaliumsalz durch Reaktion von „gummiartigem antimonsaurem Kali" mit wäßriger Flußsäure her, das Natriumsalz durch Auflösen von Antimonoxyfluorid - Fluornatrium in Flußsäure; dieses letztere Salz gewann Marignac durch Zusatz von Natriumkarbonat zu einer sauren Lösung von Antimonpentafluorid in Flußsäure. Für das Ammoniumsalz gab er keine Darstellungsmethode an, es scheint aber, daß er es durch Zugabe der erforderlichen Menge Ammoniak zu einer sauren Lösung von SbF_5 erhielt.

In der Literatur findet sich dann noch eine Komplexverbindung aus Antimonpentafluorid und Nitrosylfluorid beschrieben. Dieses $SbF_5 . NOF$ stellte O. Ruff[7] durch Vereinigung der beiden Komponenten dar. Das Präparat ist als Nitrosylverbindung der Antimonhexafluorwasserstoffsäure aufzufassen, also als

Nitrosyl-antimonhexafluorid $NO . [SbF_6]$.

7. O. Ruff, Z. anorg. Chemie, 58 (1908), 325.

Man erhält die Verbindung als weißes, kristallines Konglomerat, in dem sich feine Nadeln erkennen lassen, welche außerordentlich hygroskopisch sind. Gegen Temperaturerhöhung ist die Substanz durchaus beständig, sie zersetzt sich aber beim Auflösen in Säuren oder Alkalien unter Entwicklung von Stickoxyden. Bei ihren Versuchen über die Verwendbarkeit komplexer Fluorosäuren für das Bleicoulometer berichten F. Fischer und K. Thiele[8] von einer Lösung des Bleisalzes der Antimonhexafluorwasserstoffsäure, ohne daß sie sich aber näher mit diesem Salz befaßt haben.

Bei meiner Untersuchung über die Alkalisalze der Antimonhexafluorwasserstoffsäure bin ich von den Kalium- und Natriumsalzen der Pyroantimonsäure ausgegangen, die ich mit einem großen Überschuß von wäßriger 40%iger Flußsäure eindampfte; das Ammonium- und Rubidiumsalz stellte ich aus reinem Antimonpentoxyd her, das in Flußsäure zu der freien Säure $HSbF_6$ aufgelöst wurde, welche schließlich mit der berechneten Menge Ammonium- bzw. Rubidiumfluorid und überschüssiger HF eingedampft wurde. Das Auflösen der Ausgangssubstanzen wurde stets in einer Platinschale auf dem Wasserbade durchgeführt. Nach einigem Erwärmen wurde eine klare Lösung gewonnen, die durch Eindampfen soweit eingeengt wurde, bis sich beim Abkühlen Kristalle ausschieden. Die ausgeschiedenen Kristalle erscheinen unter der Flüssigkeit gel-artig, da sie fast den gleichen Brechungsindex wie die Mutterlauge besitzen. Trotzdem sind die Verbindungen jedoch sehr gut kristallisiert.

Die Kristalle wurden durch Filtrierpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit und dann aus verdünnter Flußsäure umkristallisiert. Dieser Prozeß ist mühselig und mit großen Verlusten verbunden, da die Kristalle sehr leicht löslich sind. Ich erhielt nach einigen Bemühungen große, durchsichtige, schön ausgebildete Kristalle, die auf Filtrierpapier rasch von der anhaftenden Mutterlauge befreit und schließlich im Exsikkator über H_2SO_4 und festem Ätzkali völlig getrocknet wurden. Sie waren dann analysenrein.

---

8. F. Fischer und K. Thiele, Z. anorg. Chemie, **67** (1910), 314.

Die reinen Salze sind, im Gegensatz zu den Angaben Marignacs, niemals zerfließlich und lassen sich bei Ausschluß von Feuchtigkeit anscheinend unbegrenzt lange in Glasgefäßen aufbewahren. Beim Stehen an der Luft überziehen sich die Kristalle, wie jeder feste Körper, mit einer unsichtbaren Wasserhaut, die einen hydrolytischen Prozeß einleitet, der schließlich zum völligen Zerfall der Kristalle führt.

Schwer lösliche Antimonhexafluoride wurden in der Regel durch Umsetzung der Lösung eines Alkaliantimonhexafluorids mit der Lösung eines leicht löslichen Salzes des betreffenden Ions dargestellt.

Die Antimonhexafluorwasserstoffsäure $H[SbF_6]$ bildet mit vielen organischen stickstoffhaltigen Basen wenig lösliche Verbindungen, die sich leicht nach der oben angegebenen Methode gewinnen lassen. Dabei scheidet sich fast immer sofort der gewünschte Niederschlag aus, dessen Löslichkeit durch Kühlen mit Eis noch herabgesetzt wird. Die geringe Löslichkeit dieser organischen Salze erschwert das Eintreten einer Hydrolyse, die Verbindungen lassen sich in Glasgefäßen aus Wasser in der Siedehitze umkristallisieren, auf der Tonplatte bequem trocknen und ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen unbegrenzt lange aufbewahren.

Antimonhexafluoride der Erdalkalimetalle und aller anderen Elemente, deren Fluoride schwer löslich sind, können nicht isoliert werden, da die fortschreitende Ausscheidung des unlöslichen Fluorides schließlich eine vollständige Zerstörung der $[SbF_6]'$-Ionen zur Folge haben muß. Unmöglich ist auch die Darstellung solcher Metallsalze der Antimonfluorosäure, deren Bildung nur in alkalischer Lösung durchführbar ist, wie z. B. der Salze, die als Kation ein bestimmtes Metallammin wie $[Cu(NH_3)_4]$ haben, denn es hat sich gezeigt, daß die Gegenwart von OH'-Ionen den Zerfall des Komplexes stark beschleunigt.

Vergleicht man nun die Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure mit den entsprechenden Antimonverbindungen, so erwartet man von vornherein in ihrem chemischen Verhalten ähnliche Eigenschaften. Das trifft z. B. bei der Löslichkeit der Salze zu. Es zeigt sich, daß schwer löslichen Phosphorhexafluoriden auch schwer lösliche Antimonhexafluoride entsprechen. Dabei

ist allerdings zu bemerken, daß die Verbindungen des Phosphors im allgemeinen die geringere Löslichkeit zeigen. In der folgenden Tabelle 1 sind die Löslichkeiten einiger Salze der beiden Säuren angegeben und zwar in Mol/Liter für Zimmertemperatur.

Tabelle 1

	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$NH_4^{\cdot}$	$Rb^{\cdot}$	$(CH_3)_4N^{\cdot}$	$C_{12}H_8N_4^{\cdot\cdot}$	Strychnin$^{\cdot}$	Brucin$^{\cdot}$	Cocain$^{\cdot}$	Nitron$^{\cdot}$
$[PF_6]'$	6.14	0.43	5.16	0.076	0.008	0.002	0.003	0.003	0.004	0.0002
$[SbF_6]'$	4.97	3.72	4.68	1.56	0.378	0.004	0.009	0.004	0.023	0.006

Schwer lösliche Salze bildet die Antimonhexafluorwasserstoffsäure auch mit dem Farbstoff Malachitgrün und insbesondere mit Methylenblau. Aber auch Ausnahmen von der Löslichkeitsregel sind von mir beobachtet worden. So bildet das Kobalthexammin-Ion, $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ mit $[PF_6]'$ eine besonders schwer lösliche Verbindung, während mit $[SbF_6]'$ unerwarteterweise ein leicht lösliches Salz entsteht.

Von den Salzen der Antimonhexafluorwasserstoffsäure mit organischen Basen beanspruchen die Aryldiazoniumverbindungen besonderes Interesse. Diese Salze sind schwach gefärbt, in Wasser schwer löslich, in trockenem Zustand sehr stabil und gegen Schlag oder Stoß vollkommen unempfindlich. Beim trockenen Erhitzen der reinen Salze tritt eine lebhafte Zersetzung ein, die nach folgender Gleichung abläuft:

$$[Ar \cdot N_2] \cdot [SbF_6] \longrightarrow ArF + SbF_5 + N_2.$$

Das entstehende Antimonpentafluorid, das neben anderen Produkten gebildet wird, reagiert bei der hohen Zersetzungstemperatur mit dem ebenfalls bei der Reaktion gebildeten Arylfluorid. Bei dieser Nebenreaktion wird aus dem Ringsystem des Arylfluorids Wasserstoff herausgerissen, so daß sich Kohle abscheidet und die Ausbeute an Arylfluorid recht gering ist.

Bei einem Vergleich der Salze der beiden Säuren ist sofort festzustellen, daß die Beständigkeit der Antimonhexafluoride der Beständigkeit der Phosphorhexafluoride wesentlich nachsteht,

obwohl die Ähnlichkeit des Komplexaufbaus und die symmetrische Anordnung der 6 Fluorliganden um das Zentralatom bei der Säure H $[SbF_6]$ die gleiche sein könnte wie bei der Phosphorverbindung. In wäßrigen Lösungen werden die Antimonhexafluoride durch Hydrolyse leicht zerlegt und reagieren demzufolge durch Bildung von freier Flußsäure sauer. Aus diesem Grunde greifen konzentrierte Lösungen der Salze das Glas merklich an, so daß alle Arbeiten mit ihnen, wie das Einengen und Umkristallisieren, nur in Platingeräten ausführbar sind. Beim Kochen der Lösungen wird das Hydrolysen-Gleichgewicht durch die Wegdestillation des Fluorwasserstoffes gestört, so daß der Prozeß der Hydrolyse immer weiter fortschreitet. Man erhält als Endprodukte der Hydrolyse fluorarme Präparate, die wir als Oxyfluoride ansehen müssen. In diesen Verbindungen ist ein Teil der Fluorionen der Antimonhexafluorwasserstoffsäure durch Hydroxyl-Gruppen ersetzt worden. Besonders empfindlich sind die Antimonhexafluoride gegen alkalische Einflüsse, denn unter diesen Bedingungen wird der hydrolytische Zerfall des Komplexes stark beschleunigt und weiter geführt; es bilden sich bei der Einwirkung konzentrierter Lösungen von Alkalien fluorfreie Antimoniate. Schon Marignac[9] hat die Hydrolyse von Natriumantimonhexafluorid durch Zugabe einer Sodalösung erwähnt und beschreibt als Produkt der Hydrolyse ein gut kristallisiertes Salz von der Zusammensetzung $SbOF_3 . NaF . H_2O$. Zu den Hydrolysenprodukten dieser Säure ist auch ein von Wells und Metzger[10] dargestelltes Salz von der Formel $CsF . SbF_4 . OH$ zu rechnen, das in gut kristallisierten Nadeln vorkommt. Bei meinen eigenen Versuchen wurde aus Kaliumantimonhexafluorid durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser zur Trockene eine weiße, sehr zähe Masse erhalten, die sich nicht umkristallisieren ließ und die sowohl mit Nitron, als auch mit anderen organischen Stickstoffbasen schwer lösliche, kristalline Produkte lieferte. Die Analyse dieser Verbindungen ergab, daß es sich um das Salz einer Oxyfluorantimonwasserstoffsäure handelt.

---

9. C. Marignac, Lieb. Ann. **145** (1868), 245.
10. H. L. Wells und F. J. Metzger, An. Journ. Science (4) **11** (1901), 456.

Wie L. Pauling[11] wahrscheinlich gemacht hat, besitzen die Verbindungen des fünfwertigen Antimons die Koordinationszahl 6; eine dahingehende Vermutung ist auch schon früher von L. Hammett[12] ausgesprochen worden. Danach muß also für die Antimoniate eine Formulierung

$$Me^{I}[Sb(OH)_6]$$

angenommen werden. Diese Formulierung kann man nun sinngemäß auf die Fluoro- und Oxyfluorosäuren des fünfwertigen Antimons übertragen und den von Marignac, Wells und Metzger beschriebenen Produkten folgende plausible Koordinationsformeln zuschreiben:

$Na[SbF_4(OH)_2]$ statt $SbOF_3 . NaF . H_2O$ und
$Cs[SbF_5(OH)]$ statt $CsF . SbF_4 . OH$.

Der Übergang der Hexafluorosalze zu den Oxyfluoriden durch Hydrolyse läßt sich nun so erklären, daß das komplex gebundene Fluor einfach gegen Hydroxyl-Gruppen ausgetauscht wird. Die Hydrolyse ist als Gleichgewichtsreaktion aufzufassen und läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$\left[SbF_6\right]' \underset{F'}{\overset{OH'}{\rightleftharpoons}} \left[SbF_x(OH)_{6-x}\right]' \underset{F'}{\overset{OH'}{\rightleftharpoons}} \left[Sb(OH)_6\right]'$$

Diese Formulierung gibt uns auch die Erklärung für die Stabilität der Salze in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Flußsäure, sie läßt auch die Tatsache verständlich erscheinen, daß sich die Salze der Antimonhexafluorwasserstoffsäure nur aus verdünnter wäßriger Flußsäure umkristallisieren lassen. Ebenso erklärt die Gleichung die Unbeständigkeit der Salze in alkalischen Lösungen. Wir haben hier vollkommen andere Verhältnisse als bei den Fluoroverbindungen des Phosphors, deren Existenz in wäßriger Lösung sich durch einen Zusatz von Fluorionen nicht beeinflussen läßt.

Eine sehr rasche Abspaltung von Fluorionen, also eine plötzliche Zerstörung des ganzen Komplexes, wird man immer dann

---

11. L. Pauling, Journ. Am. chem. Soc., **55** (1933), 1895.
12. L. P. Hammett, Solution of electrolytes, New York 1929, S. 108; L. Pauling, Journ. Am. chem. Soc., **55** (1933), 3052.

erwarten müssen, wenn die OH'-Ionenkonzentration besonders groß ist. Eine derartige Reaktion wird beobachtet beim Übergießen der festen Hexafluorantimoniate mit 25%igem Ammoniak oder mit stärkeren Lösungen von fixen Alkalien. Die Umsetzung ist hier derart heftig, daß die Flüssigkeit ins Sieden gerät. Der Komplex wird vollkommen zerstört, und die Lösung enthält jetzt die entsprechenden Antimoniate, während bei der Hydrolyse mit Wasser nur ein Teil des Fluors durch Hydroxyl-Gruppen ersetzt werden kann.

Die Erklärung für die geringere Widerstandsfähigkeit des Antimonhexafluorid-Komplexes im Vergleich zu dem Phosphor-Komplex ist in der größeren Raumbeanspruchung des Sb-Zentralatoms zu suchen. Die hochsymmetrische Oktaederanordnung der 6 Fluorliganden beim $[PF_6]'$ bewirkt eine weitgehende Abschirmung des Zentral-Ions und damit eine große Stabilität des ganzen Komplexes gegen äußere chemische Einflüsse. Ein ähnliches Beispiel findet man im Schwefelhexafluorid; in diesem Falle werden die 6 Fluorliganden durch die größere polarisierende Kraft des sechsfach positiv geladenen Schwefel-Ions sehr stark polarisiert und fester gebunden; ferner ist die Abschirmung des Zentral-Ions noch vollkommener als beim Phosphorhexafluorid - Komplex, so daß schließlich das SF_6 eine chemisch vollkommen indifferente, fast edelgasähnliche Substanz darstellt. Beim Übergang von den Phosphorhexafluoriden zu den Antimonverbindungen wird der Radius des Zentral-Ions, d. h. der Abstand vom Zentrum dieses Ions bis zur Grenze der nächstbenachbarten Fluorionen, nahezu verdoppelt:

$$P^{5+} : r = 0.34 \text{ Å},$$
$$Sb^{5+} : r = 0.62 \text{ Å}\ ^{13}.$$

Infolge dieses größeren Volumens des Antimon-Ions sinkt dessen polarisierende Kraft, die Fluorliganden werden im Komplex wesentlich lockerer gebunden. Ferner wird das Zentral-Ion von den Fluorionen nicht mehr vollständig bedeckt, und der ganze Komplex erweist sich daher als wesentlich empfindlicher gegen chemische Einflüsse. Aus allen diesen Gründen erscheint

13. L. Pauling, Journ. Am. chem. Soc., 49 (1927), 771.

die Tatsache der geringen Beständigkeit der Antimonhexafluoride gegenüber hydrolytischen Einflüssen verständlich.

Recht interessant und in analytischer Hinsicht bedeutungsvoll ist die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf den Komplex. Ganz allgemein kann man sagen, daß H_2S in sauren oder neutralen Lösungen außerordentlich langsam einwirkt. Beim Einleiten von H_2S in die erwärmte neutrale Lösung eines Antimonhexafluorids beobachtet man zunächst überhaupt keine Reaktion, erst nach 30 Minuten erscheint eine leichte orangefarbene Trübung, die sich nur allmählich verstärkt. Viel langsamer und natürlich auch unvollständiger geht die Reaktion vor sich, wenn man H_2S in die kalte Lösung des Salzes einleitet. Aus stark saurer, erwärmter Lösung vermag H_2S Antimontrisulfid in der gewöhnlichen, grobflockigen Form schneller auszufällen.

Zur Analyse wurde bei der Untersuchung der beschriebenen Salze das Antimon als Sb_2S_3 gefällt und gewogen. Nach O. Ruff [14] bestimmt man das Antimon in den Lösungen solcher Salze, indem man die Lösungen mit einem Überschuß von Schwefelammonium aufkocht. Hierbei bewirkt die alkalische Reaktion des Schwefelammoniums zunächst zweifellos eine Zerstörung des Komplexes, sodann entstehen lösliche Sulfoantimoniate. Durch darauffolgendes Ansäuern mit Salzsäure kommt Schwefelantimon in gut filtrierbarer Form zur Abscheidung.

Bei den Antimonbestimmungen in den Salzen der Antimonhexafluorwasserstoffsäure mit organischen Basen wurde stets so verfahren, daß die mit Amoniak ausgeschiedene Base zunächst durch Extraktion mit Chloroform ausgeschüttelt wurde.

Aus dem analogen Aufbau der komplexen Fluorosäuren vom Typus $H[XF_6]$ könnte man Isomorphiebeziehungen erwarten, wenn man für X die verschiedenen Atome der 5. Gruppe des periodischen Systems einsetzt. Diese Annahme hat sich aber nicht als richtig erwiesen. Die Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure kristallisieren in regulären Kuben und Rechtecken; die Salze der analog gebauten Antimonhexafluorwasserstoffsäure dagegen treten in weniger symmetrischen Rhomboedern auf. Eine Isomorphie zwischen den Salzen dieser

14. O. Ruff, Z. anorg. Chemie, 58 (1908), 335.

verschiedenen Säuren kommt danach nicht in Frage. Nach einem bekannten Satz von V. M. Goldschmidt[15] tritt Isomorphie dann auf, wenn die relative Größe der Kristallbausteine und die relative Stärke ihrer Polarisierbarkeit innerhalb gewisser Grenzen bei zwei Körpern gleich sind oder korrespondieren, vorausgesetzt, daß die chemischen Bruttoformeln beider Körper analog sind. Nach diesem Satz ist Vorbedingung für das Auftreten von Isomorphie die Übereinstimmung der Ionenradien der Kristallbausteine, wie auch die Übereinstimmung der Polarisationseigenschaften derselben. Dabei versteht man unter Polarisationseigenschaften jene Faktoren, die bei Ionengittern mittels der Coulombschen Kräfte (Anziehung bzw. Abstoßung) das Gleichgewicht des Gitters bedingen. Durch diese elektrostatischen Polarisationskräfte wird das Auftreten abgeschlossener Atomgruppen in Kristallgittern bewirkt.

Beim Übergang von P^{5+} zu den nächsten Elementen der gleichen Reihe wächst der Ionenradius des Zentralatoms; das hat zur Folge, daß auch das Volumen des Komplexes $[XF_6]'$ mit wachsender Ordnungszahl des Zentralatoms des Komplexes ansteigt. Mit wachsendem Volumen des Zentralions und zwangsläufig des Komplexes sinkt auch in der gleichen Reihenfolge die polarisierende Wirkung des Zentralions auf die Fluorliganden. Die Abnahme der polarisierenden Kraft hat dann naturgemäß eine Auflockerung oder sogar einen Zerfall des Komplexes zur Folge, wie es aus der Beständigkeit des Komplex-Ions $[PF_6]'$ und der geringeren Beständigkeit des Ions $[SbF_6]'$ ersichtlich ist.

Nun sind die Komplex-Ionen $[XF_6]'$ im Kristallgitter von Kationen umgeben, die ihrerseits wieder auf den Komplex einwirken. V. M. Goldschmidt hat diese Wirkung in solchen Fällen als Kontrapolarisation definiert. Die kontrapolarisierende Wirkung der Kationen äußert sich darin, daß die Bausteine eines Radikales oder Komplexes mehr oder weniger voneinander entfernt und die Atomabstände innerhalb des Radikales vergrößert werden. Die Kationen suchen also das komplexe Anion zu zer-

---

15. V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Norske Videnskaps.-Akad. Oslo (1926).

legen, oder vielmehr streben sie danach, seine negativen Liganden aus dem Komplex heraus und an sich heran zu ziehen. Es ist selbstverständlich, daß die kontrapolarisierende Wirkung der Kationen viel stärker in solchen Fällen ausgeprägt ist, bei denen die Bausteine des Radikales oder Komplexes weniger vom Zentralatom polarisiert und aus diesem Grunde lockerer gebunden gehalten werden. Im Grenzfall kann dann eine vollständige Aufspaltung des Radikals durch Kontrapolarisation bewirkt werden.

Vergleicht man die Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure mit den Salzen der Antimonhexafluorwasserstoffsäure vom Standpunkt der Kristallchemie und zieht man das gegenüber dem Phosphor-Ion ungefähr doppelt so große Volumen des fünffach positiv geladenen Antimon-Ions, die aus diesem Grunde kleinere polarisierende Wirkung dieses Antimon-Zentralatoms auf die Fluorliganden und die zwangsläufig größere kontrapolarisierende Wirkung der Kationen, die im Kristallgitter den Anion-Komplex umgeben, in Betracht, so ist sofort zu ersehen, daß nach den Goldschmidtschen Anschauungen keine Voraussetzung für das Auftreten von Isomorphie erfüllt ist; so erklärt es sich, daß die Salze der $H[SbF_6]$ in einem niedrigeren Kristallsystem erscheinen als die Salze der $H[PF_6]$.

Die Wirkungen der Polarisation und Kontrapolarisation prägen sich auch in der Stabilität hinsichtlich chemischer Einflüsse aus. Wir hatten ja bereits festgestellt, daß die Stabilität der komplexen Antimonfluoride weit geringer ist als jene der Phosphorfluoride. Stark kontrapolarisierend wirken die Ionen der Erdalkalimetalle; es überrascht daher nicht, daß sich deren Salze nicht isolieren lassen, denn durch die große kontrapolarisierende Wirkung dieser Kationen wird der Komplex unter Bildung der unlöslichen Erdalkalifluoride aufgespalten.

Der Übergang vom regulären Kristallsystem der Phosphorhexafluoride zum rhomboedrischen der Antimonhexafluoride ist ein typisches Beispiel für die Erscheinung, die V. M. Goldschmidt als Morphotropie bezeichnet. Unter Morphotropie versteht er die Änderung der Kristallstruktur durch chemische Substitution, bei der die Grenzen der isomorphen Ersetzbarkeit überschritten wurden. Sie wird beobachtet, wenn Ionenradius

oder Polarisationseigenschaften des neuen Zentralatoms so stark geändert werden, daß ein neues Gitter aufgebaut wird.

Um die Zunahme des Komplex-Volumens beim Übergang von den Phosphorhexafluoriden zu den Antimonhexafluoriden zu veranschaulichen, sind in der nachfolgenden Tabelle 2 die Molekular-Volumina beider Verbindungsreihen gegenübergestellt:

Tabelle 2

	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$NH_4^{\cdot}$	$Rb^{\cdot}$	$(CH_3)_4N^{\cdot}$	Nitronium$^{\cdot}$
$[PF_6]'$	66.0	71.1	74.8	75.4	135.4	307.1
$[SbF_6]'$	76.6	81.2	79.2	81.2	149.1	322.9

In dieser Zusammenstellung wird die größere Raumbeanspruchung der Antimonhexafluoride im Vergleich zu den Phosphorhexafluoriden veranschaulicht. Bei den Natrium- und Kaliumsalzen beträgt der Unterschied im Mol.-Vol. etwa 10, bei den Ammonium- und Rubidiumsalzen sinkt dieser auf 4.4-5.8 und bei den Salzen mit größerem Kationenvolumen, wie bei Tetramethylammonium und Nitronium, erreicht dieser Unterschied den Wert von 13.7 bzw. 15.8. Bei den Ammonium- und Rubidiumsalzen liegt scheinbar eine andere Art von Gittern vor, was bei Verbindungen derartiger Kationen oft zu beobachten ist, und daraus ist vielleicht der viel zu geringe Volumenunterschied zu erklären. Auf die organischen Basen muß der Phosphor-Komplex viel stärker polarisierend wirken als der Antimon-Komplex, so daß der letztere mit zunehmender Größe des Volumens der Base nur eine immer geringere Kontraktion hervorrufen kann, als der Phosphor-Komplex. Auf diese Weise könnte man vielleicht das Ansteigen der Differenzen mit steigendem Volumen des organischen Kations erklären.

Beim Studium der Phosphorhexafluoride haben W. Lange und E. Müller[16] beobachtet, daß Kristalle dieser Salze auf Glimmern gerichtet aufwachsen, d. h. beim Eindunsten der

16. W. Lange und E. Müller, Ber. **63** (1930), 1061.

Lösungen dieser Salze auf frischen Spaltflächen dieser Mineralien nicht nur regellos durcheinanderliegende Kristalle hinterlassen, sondern auch flache Pyramiden mit gleichseitig-dreieckigen Grundflächen, deren Kanten durchweg parallel liegen und deren eine Kante parallel dem Leitstrahl der Schlagfigur des Glimmers erscheint. Ähnliche Versuche, die ich mit wäßrigen und acetonischen Lösungen der Antimonhexafluoride anstellte, haben zu keinen eindeutigen Resultaten geführt, weil ich nicht entscheiden konnte, ob die zuweilen gerichtet aufgewachsenen Kristalle wirklich als unzersetzte Salze anzusehen sind, oder ob es sich nur um Zersetzungsprodukte der Antimonhexafluoride handelt.

Praktischer Teil.

Beschreibung der Verbindungen.

Die spezifischen Gewichte der Salze wurden an ausgelesenen, gut ausgebildeten Kristallen, die keine sichtbaren Einschlüsse enthielten, soweit möglich nach der Schwebemethode, in wenigen Fällen mit Hilfe der Verdrängungsmethode bestimmt. Von den verschiedenen Dichtebestimmungen eines Salzes sind im nachfolgenden immer die höchsten Werte angegeben, da Fehler im Kristall das spezifische Gewicht nur verringern können. Als Flüssigkeit diente Methylenjodid, das mit Äthylentetrabromid oder anderen geeigneten organischen Flüssigkeiten entsprechend verdünnt wurde, für Kristalle mit einer höheren Dichte als 3.333 wurde die Clericische Lösung, eine Lösung von ameisensaurem und malonsaurem Thalium im Verhältnis 2 : 1 vom spezifischen Gewicht 4.2 verwendet. Bei der Ausführung von Bestimmungen nach der Schwebemethode unter Verwendung der Clericischen Lösung wurde die Flüssigkeit recht bald durch Ausscheidung unlöslicher Fluoride milchig getrübt. Ich half mir so, indem ich immer wieder eine neue Lösung von der zuletzt ermittelten Dichte herstellte und in dieser neuen klaren Lösung frische Kristalle zum Schweben brachte. Diese sehr mühselige Arbeit wurde so oft wiederholt, bis die gefundenen Werte eine befriedigende Übereinstimmung

ergaben und in der dritten Stelle nach dem Komma um nicht mehr als drei differierten.

Die kristallographische Untersuchung der wichtigsten Salze verdanke ich Herrn Dozenten Dr. H. Seifert vom Mineralogischen Institut der Universität Berlin, der liebenswürdigerweise diese Arbeit übernommen hat. Soweit die kristallographische Charakterisierung von ihm stammt, habe ich sie in der folgenden Beschreibung durch Anführungsstriche hervorgehoben.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden durch 12-stündiges mechanisches Schütteln mit 100 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und durch Wägung des Abdampfrückstandes der gesättigten Lösung (unter Benutzung einer Platinschale) ausgeführt. Die aufgeführten Daten geben die Löslichkeit des wasserfreien Salzes in Mol/L. Bei den Alkalisalzen und den Salzen größerer Löslichkeit wurde die Substanz stets in einem Platingefäß mit Wasser geschüttelt. Die Löslichkeit des Diazoniumsalzes schließlich wurde durch Kochen der gesättigten Lösung in einer CO_2-Atmosphäre und Messung des Volumens des entwickelten Stickstoffs ermittelt. In gleicher Weise wurde übrigens auch die N-Bestimmung im festen Diazoniumsalz durchgeführt.

Natriumantimonhexafluorid, $NaSbF_6$.

Natriumpyroantimoniat wurde in einem großen Überschuß von wäßriger 40%iger Flußsäure in einer Platinschale unter Erwärmen auf dem Wasserbade aufgelöst. Die Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und dann durch Eiskühlung zur vollständigen Kristallisation gebracht. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden schnell auf Fließpapier getrocknet und in wenig Wasser, das flußsauer gemacht worden war, aufgelöst. Diese Lösung ließ ich an der Luft eindunsten, wobei sich nach einigen Tagen gut ausgebildete, wasserklare, würfelähnliche oder annähernd rechteckige Kristalle ausschieden. Die Kristalle befreite ich schnell durch Fließpapier von der anhaftenden Mutterlauge und trocknete sie im Exsikkator über H_2SO_4 und festem Ätzkali. Das Salz löst sich sehr

leicht in Wasser, ferner in Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton. Es zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen, ohne zu schmelzen.

0.3982 g Sbst.: 0.2622 g Sb_2S_3.

$NaSbF_6$: Ber. 47.05% Sb; gef. 47.20%.

Löslichkeit in Wasser von 20°: 1.013 ccm Lsg. = 1.303 g Salz = 1286 g/L = 4.971 Mol/L.

Dichte-Bestimmung: 0.7130 g Sbst. verdrängen bei 18° 0.6270 g einer Flüssigkeit von $d\,^{18}_{4} = 2.9683$.

$NaSbF_6$: $d\,^{18}_{4} = 3.379$; Mol. Vol. = 76.58.

Bei Anwendung der Schwebe-Methode mit der Clericischen Lösung wurde nach wiederholten Versuchen schließlich folgende Lösung hergestellt, in der die Kristalle gerade schwebten:

3.2080 ccm Lsg. von 17° = 10.8490 g:

$d\,^{17}_{4} = 3.382$; Mol. Vol. = 76.51.

„Würfelähnliche Rhomboeder mit etwas gewölbten Flächen, teils auf Grund von Vizinalenbildung, teils durch subparallelen Bau; gemessen (100) : (010) = 93° 26′ ± 8′; ber.: a : c = 1 : 1. 3436 ± 0.004; Polkantenwinkel α = 86° 21 1/2′ ± 7′. Recht gute Spaltbarkeit nach (100); bei geringer mechanischer Beanspruchung, zum Teil schon beim Spalten, Druckzwillingslamellierung nach (100). Brechungsvermögen sehr niedrig, anscheinend niedriger als das von Aceton (n = 1.360), jedenfalls erheblich unter dem von Hexan (n = 1.380); optisch negativ."

Kaliumantimonhexafluorid, $KSbF_6$.

Aus Kaliumpyroantimoniat und wäßriger 40%iger Flußsäure wurde $KSbF_6$ in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz dargestellt. Beim Zugießen der Flußsäure erwärmt sich die Lösung stark. Beim Auflösen bleibt das Salz zunächst in einer pulverigen Form auf dem Boden der Platinschale liegen und geht allmählich in eine weiße, zähe Masse über, wobei sich die Flüssigkeit trübt; bei weiterem Erwärmen wird die Flüssigkeit plötzlich klar, und das ungelöste Salz nimmt die anfängliche pulverige Form wieder an, worauf die schnelle, vollständige Auf-

lösung erfolgt. Die komplizierten Vorgänge, die sich hier abspielen, bestehen in der Durchlaufung der Reaktionsfolge

$$K[Sb(OH)_6] \rightarrow K[SbF_x(OH)_{6-x}] \rightarrow K[SbF_6].$$

Das Kaliumantimonhexafluorid bildet große, dünne, rechteckige, zuweilen auch rhombische Tafeln, die oft zu Drusen zusammengesetzt sind. Über 285° erhitzt, beginnt es unter Zersetzung zu sintern.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Natriumsalz.

0.4127 g Sbst.: 0.2561 g Sb_2S_3.
$KSbF_6$: Ber. 44.30% Sb; gef. 44.49%.

Löslichkeit in Wasser von 20°: 2 ccm Lsg. = 2.0442 g Salz = 1022 g/L = 3.72 Mol/L.

Dichte-Bestimmung (Schwebemethode): 3.2080 ccm Lsg. von 17° = 10.8436 g. — $d\ ^{17}_{4} = 3.384$; Mol. Vol. = 81.23.

„In sehr dünntafligen, nach einer ‚Würfelfläche' pseudokubischen Kristall-‚Blättern' von typischer (?), durch Zwillingsgesetze vorgeschriebener Aggregierung (Durchdringung nach den zwei pseudokubischen Achsen), deren mimetischer Zwillingsbau vielleicht monokliner Einzelindividuen nach Art etwa des Leucits erst im mikroskopischen Bild in Erscheinung tritt. Sehr niedrige Lichtbrechung, wohl ~ Äthylalkohol (n = 1.362), jedenfalls erheblich niedriger als Hexan; sehr niedrige Doppelbrechung der Lamellen. Auslöschung ungefähr nach den ‚Würfelkanten'."

Ammoniumantimonhexafluorid, NH_4SbF_6.

Das Salz wurde aus reinstem Antimonpentoxyd, der entsprechenden Menge Ammoniumfluorid und einem großen Überschuß von 40%iger Flußsäure dargestellt. Die flußsaure Lösung wurde wie oben angegeben weiter verarbeitet. Das aus Kaliumpyroantimoniat mit konz. HNO_3 ausgefällte Sb_2O_5 wurde durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser und nachfolgendes Zentrifugieren rein erhalten. Das Sb_2O_5 darf nur im Vakuum über H_2SO_4 bei Zimmertemperatur getrocknet werden; das im

Trockenschrank bei etwa 100° getrocknete Oxyd wird nur sehr schwer bzw. überhaupt nicht mehr von der Flußsäure aufgelöst.

Das Salz kristallisiert in klaren Rhomboedern von annähernder Würfelform, die nach einer Richtung ausgezeichnete Spaltbarkeit zeigen. Das Salz fängt bei 315° an, unter Zersetzung zu sintern.

0.4570 g Sbst.: 0.3072 g Sb_2S_3. — 0.3222 g Sbst. (destilliert mit Lauge): 12.05 ccm $^1/_{10}$ n HCl.

NH_4SbF_6: Ber. 47.97% Sb; 7.11% NH_4;
gef. 48.19% Sb; 6.75% NH_4.

Löslichkeit in Wasser von 0°: 1 ccm Lsg. = 1.1873 g Salz = 1187 g/L = 4.678 Mol./L.

Dichte-Bestimmung (Schwebemethode): 3.2080 ccm Lsg. von 18.5° = 10.2775 g Flskt.: $d\ {}^{18.5}_{4} = 3.207$; Mol. Vol. = 79.14.
3.2080 ccm Lsg. von 19° = 10.2542 g Flskt.
$d\ {}^{19}_{4} = 3.200$; Mol. Vol. = 79.32.

„Wasserklare, würfelähnliche Rhomboeder; gemessen (100) : (010) = 83° 20′ ± 20′; berechnet a : c = 1 : 1.037 ± 0.008; α = 95° 58′ ± 24½′. Infolge der Leichtigkeit des Eintritts von Deformationen — die gleiche Druckzwillingslamellierung wie bei $NaSbF_6$, zuweilen zusätzlich eine solche nach (110) ?, jedenfalls mit einer Streifung parallel der Spur der Basis auf (100) — ist über die Qualität der anscheinend ebenfalls vorhandenen Spaltbarkeit nach (100) keine eindeutige Angabe zu machen. Optisch positiv; nach der Immersionsmethode gemessen ω = 1.391 ± 0.001, $\varepsilon' \parallel [011]$ = 1.394 ± 0.001.“

Rubidiumantimonhexafluorid, $RbSbF_6$.

Das Salz wurde aus Sb_2O_5, der berechneten Menge Rubidiumfluorid und überschüssiger Flußsäure durch Eindampfen in einer Platinschale nach der üblichen Weise dargestellt. Es kommt in sechsseitigen Prismen in Form feiner langer Nadeln vor, die zumeist Drusen bilden. Beim Erhitzen ist gegen 280° ein beginnendes Sintern zu beobachten, das schließ-

lich gegen 340° in Schmelzen übergeht, wobei keine nennenswerte Zersetzung eintritt.

0.7033 g Sbst.: 0.3725 g Sb_2S_3.
$RbSbF_6$: Ber. 37.91% Sb; gef. 37.97%.

Löslichkeit in Wasser von 18°: 2 ccm Lsg. = 1.0050 g Salz = 502.5 g/L = 1.564 Mol/L.

Dichte-Bestimmung (Verdrängungsmethode) : 0.9883 g Sbst.
verdrängen 0.7425 g einer Flsgkt von $d\,^{20}_{4}$ = 2.971.
$d\,^{20}_{4}$ = 3.955; Mol. Vol. = 81.22.

„In sehr langen und dünnen hexagonalen Säulen mit rhomboedrischer Endbegrenzung von optisch positivem Charakter der Längsrichtung. (Die schwierig zu beobachtenden Achsenbilder waren etwas gestört. Der morphologisch und optisch nur pseudohexagonale Charakter erscheint jedoch unwahrscheinlich). Hinsichtlich der Kohäsion und Deformation gilt das bei dem Ammoniumsalz Gesagte. Auch das Brechungsvermögen ist dem dieses Salzes sehr ähnlich. Es ist ε nahe gleich dem Brechungsindex von Heptan (n = 1.399 bei 25 °), ω deutlich kleiner, ~ 1.394."

Tetramethylammoniumantimonhexafluorid, $(CH_3)_4N.SbF_6$.

Das Salz wurde dargestellt durch Auflösen von 4 g $K_2H_2.Sb_2O_7$ in 40%iger Flußsäure und Eindampfen dieser $KSbF_6$-Lösung mit 2.2 g Tetramethylammoniumhydroxyd (in 10%iger Lösung) bis zum Auskristallisieren des Salzes. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit und mit wenig eisgekühltem Wasser gewaschen. Sie wurden dann in 45 ccm siedendem, schwach flußsaurem Wasser aufgelöst und so weit eingedunstet, bis sich beim Abkühlen allmählich Kristalle ausschieden. Durch langsames und vorsichtiges Abkühlen an der Luft wurden 2.3 g von der analysenreinen Verbindung erhalten.

Die Kristalle bilden dicke, rechteckige oder rhombische Tafeln, zuweilen mit abgeschnittenen Ecken, die unter der Mutterlauge kristallin erscheinen. Zuweilen werden auch fiederförmige Skelette erhalten.

Das Salz läßt sich bis ungefähr 356 ° erhitzen, und erst dann tritt Zersetzung ein.

0.3316 g Sbst.: 0.1810 g Sb_2S_3 — 4.805 mg Sbst.: 2.710 mg CO_2, 1.730 mg H_2O.

$(CH_3)_4N.SbF_6$: Ber. 39.29 % Sb, 15.49 % C, 3.90 % H;
gef. 39.13 % Sb, 15.38 % C, 4.03 % H.

Löslichkeit in Wasser von 0 °: 4 ccm Lsg. = 0.4682 g Sbst. = 117.05 g/L = 0.378 Mol/L.

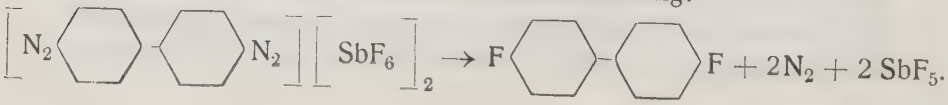
Dichte-Bestimmung (Schwebemethode): 3.2080 ccm Flsgkt von 18 ° = 6.6592 g.

$d\ {}^{18}_{4} = 2.078$; Mol. Vol. = 149.1.

„Vorwiegend in tetragonalen, nur skelettartig ausgebildeten Basistafeln, Skelettachsen ∥ [100], an den Enden der Haupt- und Nebenäsie deutlich kristallonomisch begrenzt durch (100) und (111). Einzelne kleinere isolierte, in der Mutterlauge zweifellos langsamer nachgebildete Kriställchen sind prismatisch (100) mit (111) und (001). Anscheinend komplizierte Zwillingsverwachsungen vorkommend, in der äußeren Morphologie nicht heraustretend, derart, daß in den kleinen stengligen Blättchen die optische Achse einmal nahe senkrecht austritt, einmal etwa in der Blättchenebene liegt. Lichtbrechung um die von Heptan; gemessen nach der Immersionsmethode $\omega = 1.391 \pm 0.001$, $\varepsilon \sim 1.390$."

Diphenylen-4.4′-bis-diazonium-antimonhexafluorid
$C_{12}H_8N_4(SbF_6)_2$.

Aus 5.44 g $K_2H_2Sb_2O_7$, das in wäßriger Flußsäure aufgelöst und mit einer Lösung von 1.84 g diazotiertem Benzidin versetzt wurde, bekommt man 5.0 g des mit Eiswasser, Alkohol und Äther gewaschenen, schwer löslichen Salzes, das schwach gelb gefärbt erscheint. Das Salz läßt sich überraschenderweise aus lauwarmem Wasser von 45 ° umkristallisieren und erscheint dann in langen, feinen, blaßgelben Nadeln, die sich bei 137—138 ° im Kapillarröhrchen erhitzt lebhaft unter starker Verkohlung der ganzen Masse zersetzen nach der Gleichung:



Je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens schwankt die Zersetzungstemperatur etwas. Da, wie erwähnt, das gebildete SbF_5 auf das Ringsystem des 4.4'-Difluordiphenyls bei der Reaktionstemperatur einwirkt und Wasserstoffatome herausreißt, so ist dieses letzte Produkt nur in kleinen Mengen isoliert und durch seinen Mischschmelzpunkt identifiziert worden.
0.3470 g Sbst.: 0.1724 g Sb_2S_3.— 0.3961 g Sbst.: 29.36 ccm N (25 °, 735 mm Hg).

$C_{12}H_8N_4(SbF_6)_2$: Ber. 35.83 % Sb, 8.24 % N;
gef. 35.62 % Sb, 8.21 % N.

Löslichkeit in Wasser von 0 °: 25 ccm der gesättigten Lösung entwickeln 4.95 ccm N (25 °, 735 mm Hg) = 2.662 g/L = 0.0039 Mol/L.

Strychninantimonhexafluorid-1/2-Hydrat,
$C_{21}H_{22}N_2O_2 . HSbF_6 . 1/2 H_2O$.

Aus Lösungen von 0.55 g $KSbF_6$ und 0.67 g Strychnin (als Acetat gelöst) mit Gesamtvolumen nach der Vereinigung der beiden Lösungen von 15 ccm bekommt man 1.05 g des schwer löslichen Salzes, das aus 24 ccm siedendem Wasser umkristallisiert wurde. Ausbeute an reinem Salz 0.67 g.

Das Salz bildet derbe, kurze Prismen, zu Kristallskeletten von fiederförmigem Aussehen zusammengesetzt. Bei 245 ° färbt sich das Salz braun, und bei ca. 253 ° tritt vollständige Zersetzung ein.

0.3021 g Sbst.: 0.0886 g Sb_2S_3.— 5.180 mg Sbst.: 8.220 mg CO_2, 1.910 mg H_2O.— 0.6271 g Sbst. (bei 150 ° im Vakuum): 0.0069 g H_2O.

$C_{21}H_{22}N_2O_2 . HSbF_6 . 1/2 H_2O$: Ber. 20.99 % Sb, 43.46 % C, 4.17 % H, 1.55 % H_2O;
gef. 21.02 % Sb, 43.28 % C, 4.12 % H, 1.10 % H_2O.

Löslichkeit in Wasser von 28°: 20 ccm Lsg. = 0.1025 g wasserfr. Sbst. = 5.125 g/L = 0.009 Mol/L.

Brucinantimonhexafluorid-Hydrat, $C_{23}H_{26}N_2O_4 . HSbF_6 . H_2O$.

Aus Lösungen von 2.5 g $KSbF_6$ und 0.79 g Brucin (als Acetat gelöst) mit einem Gesamtvolumen nach dem Mischen von 10 ccm erhält man 1.30 g des schwer löslichen Salzes, das aus 60 ccm siedendem Wasser umkristallisiert wurde. Ausbeute an analysenreinem Salz 0.81 g.

Das Salz bildet kurze, vierseitige Prismen, zuweilen lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Bei 256 ° beginnt sich das Salz zu zersetzen.

0.3986 g Sbst. : 0.1047 g Sb_2S_3.— 4.793 mg Sbst.: 7.490 mg CO_2, 1.860 mg H_2O.— 0.8050 g Sbst. (bei 150 ° im Vakuum) : 0.0173 g H_2O.

$C_{23}H_{26}N_2O_4 . HSbF_6 . H_2O$: Ber. 18.76 % Sb , 42.53 % C, 4.50 % H, 2.78 % H_2O;
gef. 18.83 % Sb, 42.62 % C, 4.34 % H, 2.15 % H_2O.

Löslichkeit in Wasser von 28 ° : 20 ccm der Lsg. = 0.0509 g wasserfr. Sbst. = 2.545 g/L = 0.0040 Mol/L.

Cocainantimonhexafluorid, $C_{17}H_{21}NO_4 . HSbF_6$.

Aus einer Lösung von 2.5 g $KSbF_6$ und einer konz. Lösung von 0.85 g Cocainchlorhydrat in Wasser wurde sofort nach der Vereinigung der beiden Flüssigkeiten eine weiße, harzige Masse gewonnen, die nach dem Trocknen auf der Tonplatte aus siedendem Wasser umkristallisiert wurde und eine Ausbeute von 0.66 g an reinem Salz lieferte.

Das Salz erscheint in rechteckigen Blättchen und Tafeln, deren Ecken zum Teil abgeschnitten sind; es ist schwer löslich in Wasser.

Das Salz fängt bei 160 ° an zu sintern und schmilzt ohne Zersetzung bei 176.6 °.

4.918 mg Sbst. : 6.855 mg CO_2, 1.930 mg H_2O.

$C_{17}H_{21}NO_4 . HSbF_6$: Ber. 37.78 % C , 4.11 % H;
gef. 38.01 % C , 4.39 % H.

Löslichkeit in Wasser von 27 ° : 20 ccm Lsg. = 0.2424 g Sbst. = 12.120 g/L = 0.0225 Mol/L.

Nitronantimonhexafluorid-2-Hydrat, $C_{20}H_{16}N_4 . HSbF_6 . 2H_2O$.

W. Lange und E. Müller[17] haben bei der Untersuchung der Phosphorhexafluoride auch dieses Salz dargestellt und seine Eigenschaften beschrieben. Ihre Angaben wurden nachgeprüft und die Analysen wiederholt und erweitert.

Aus 2 g der Nitron-Base (als Acetat gelöst) und 1.75 g $KSbF_6$ wurde sofort nach der Mischung der beiden Lösungen das schwer lösliche Salz, zum Teil zuerst in öliger Form, ausgeschieden. Das gewonnene Produkt wurde aus 80 ccm siedendem Wasser umkristallisiert mit einer Ausbeute von 1.65 g an reinem, gut kristallisiertem Salz.

Die Verbindung kommt in gut ausgebildeten, nadeligen Prismen und Rhomboedern vor. Das Kristallwasser enthaltende Salz zeigt naturgemäß keinen eindeutigen Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 187 ° (ohne Zersetzung).

0.3900 g Sbst.: 0.1136 g Sb_2S_3.— 4.287 mg Sbst.: 6.424 mg CO_2, 1.494 mg H_2O. — 0.2420 g Sbst.: 0.0150 g H_2O.
$C_{20}H_{16}N_4 . HSbF_6 . 2H_2O$: Ber. 20.82 % Sb, 41.03 % C, 3.61 % H, 6.15 % H_2O;
gef. 20.88 % Sb, 40.87 % C, 3.90 % H, 6.19 % H_2O.

$NaPF_6 . H_2O$.— Von diesem schon bekannten Salz wurden das spezifische Gewicht und die Löslichkeit bestimmt, um es mit der entsprechenden Antimonverbindung in Vergleich zu bringen.
Löslichkeit in Wasser von 0 °: 2 ccm Lsg. = 2.065 g wasserfr. Salz = 1032 g/L = 6.145 Mol/L.

Dichte-Bestimmung (Schwebemethode): 3.2080 ccm Flsgkt von 19 ° = 7.5989 g. — d_4^{19} = 2.369; Mol. Vol. = 78.54.

Antimon-oxyfluoride.

Durch wiederholtes Abdampfen des $KSbF_6$ mit Wasser bis zur Trockene verbleibt in der Platinschale eine klebrige weiße Masse, die in Wasser verhältnismäßig schwer

17. W. Lange und E. Müller, Ber. **63** (1930), 1070.

löslich ist. Durch Auflösen dieses Produktes in warmem Wasser und Abkühlen mit Eis scheidet sich das Salz der Antimonoxyfluorosäure als butterähnliche Masse aus, ohne kristallin zu werden.

Diese Oxyfluoride geben mit Nitron ein schwer lösliches Salz, das sich aber nicht umkristallisieren läßt. Beim Erwärmen mit Wasser wird es elastisch, schließlich ölig und klebt an den Wänden der Gefäße. Das ebenfalls schwer lösliche Brucinsalz läßt sich ohne besondere Schwierigkeit umkristallisieren zu einem einheitlichen, mikrokristallinen, weißen Salz, das sich, im Kapillarröhrchen erhitzt, bei 234 ° zu zersetzen anfängt, ohne dabei zu schmelzen.

Für die Verbindung $C_{23}H_{26}O_4N_2 . HSbO_2F_2 . 3H_2O$
berechnet man: H_2O = 8.42 %, Sb = 18.98 %,
für die Verbindung $C_{23}H_{26}O_4N_2 . HSbOF_4 . 3H_2O$:
H_2O = 8.14 %, Sb = 18.37 %;
gefunden wurden H_2O = 8.31 %, Sb = 18.09 %.

Aus diesen Resultaten der chemischen Analyse ist einwandfrei die Bildung der Oxyantimonfluoride zu schließen. Es gelingt aber nicht, festzustellen, welche der möglichen Verbindungen gewonnen wurde, oder ob das Salz überhaupt aus einer Mischung mehrerer Oxyfluoride besteht.

Über das Phosphorsulfotrifluorid, PSF_3.

Allgemeiner Teil.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über Fluoro-Verbindungen wurde von den halogenhaltigen Verbindungen des 5-wertigen Phosphors das Phosphorsulfotrifluorid, PSF_3, einem besonderen Studium unterzogen.

Diese Substanz wurde zuerst von T. E. Thorpe und J. W. Rodger[1] dargestellt, und ihre Eigenschaften wurden von den beiden Forschern so weitgehend untersucht, wie es mit den damaligen Hilfsmitteln nur möglich war.

Das Phosphorsulfotrifluorid läßt sich unschwer durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Bleifluorid oder nach ähnlichen Methoden aus Wismuttrifluorid und Phosphorpentasulfid oder aus Arsentrifluorid und Phosphorsulfotrichlorid gewinnen. Poulenc[2], der sich ebenfalls mit dieser Verbindung befaßt hat, erhielt sie durch Umsetzung von Schwefel oder Antimonsulfid mit dem von ihm untersuchten Phosphortrifluordichlorid, PF_3Cl_2.

Man kann die wichtigsten bekannten Eigenschaften dieses Fluorids kurz dahin zusammenfassen, daß es als ein farbloses Gas von sehr unangenehmem Geruch erscheint. Merkwürdigerweise entzündet es sich an der Luft von selbst, wobei es in Phosphorpentafluorid, Phosphorpentoxyd und Schwefeldioxyd übergeht. Wird das Gas mit einer größeren Menge Luft gemischt, so findet diese Oxydation explosionsartig statt, begleitet von einer hellen Lichterscheinung. Die Verbindung läßt sich in einem Cailletet'schen Apparat verflüssigen. Beim Erhitzen des Gases in Glasgefäßen überziehen sich die Wände mit einem

1. T. E. Thorpe und J. W. Rodger, Journ. chem. Soc., **53** (1888), 766; **55** (1889), 306.
2. Poulenc, Compt. rend. de l' Acad. des Sc., **113** (1891), 75.

gelben Beschlag, der aus den Elementen Phosphor und Schwefel besteht und der nach Thorpe aus der Reaktion zwischen Gas und Glas hervorgegangen ist nach:

$$4\ PSF_3 + 3\ Si \rightarrow 3\ SiF_4 + 4\ P + 4\ S.$$

Das Sulfofluorid vereinigt sich mit gasförmigem Ammoniak unter Wärmeentwicklung zu Verbindungen, in denen Fluoratome durch NH_2-Gruppen ersetzt sind, beispielsweise zu $P(NH_2)_2SF$. Beim Schütteln des Gases mit Wasser wird es verhältnismäßig leicht aufgenommen, wobei es nach den Angaben Thorpe's gemäß der Gleichung:

$$PSF_3 + 4\ H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3\ HF + H_2S$$

eine vollständige Hydrolyse erleidet. Wesentlich schneller wird das Sulfofluorid von Alkalilaugen aufgenommen, wobei die Hydrolyse dann unter Bildung von Thiophosphat nach folgendem Schema verlaufen soll:

$$PSF_3 + 6\ NaOH \rightarrow Na_3PSO_3 + 3\ NaF + 3\ H_2O.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt das Sulfofluorid keine merkliche Einwirkung auf Quecksilber, wie es auch Glas bei Zimmertemperatur nicht angreift.

Abgesehen von diesen Angaben von Thorpe und Rodger einerseits und von Poulenc andererseits, der die Verbindung nur nebenbei gelegentlich der Untersuchung des Phosphorfluorchlorids und der lockeren Bindung der beiden Chloratome in diesem Molekül hergestellt hat, findet man nichts Nennenswertes in der chemischen Literatur über das PSF_3. Erwähnt sei nur, daß die Arbeitsweise von Thorpe, der das Gas über Quecksilber aufsammelte, so daß der Besitz einer überaus großen Menge von Quecksilber Voraussetzung war, früher vielleicht viele Forscher davon abgehalten hat, sich näher mit dieser merkwürdigen Substanz zu befassen.

Es schien mir von großem Interesse zu sein, das Phosphorsulfofluorid näher zu untersuchen und seine chemischen Eigenschaften und physikalischen Daten festzustellen.

Zur Darstellung des Phosphorsulfotrifluorids bewährte sich von allen angegebenen Verfahren das der Umsetzung von Phosphorpentasulfid und Bleifluorid in Stickstoff-Atmosphäre als das beste. Das bei dieser Reaktion entweichende Gas wurde

durch starke Abkühlung mittels eines Bades aus fester Kohlensäure und Toluol verflüssigt und darauf durch fraktionierte Destillationen gereinigt. Das reine Produkt wurde dann in eine hochevakuierte, zusammengeblasene Glasapparatur hineindestilliert, in welcher seine physikalischen Konstanten bestimmt wurden.

Der Siedepunkt der Verbindung wurde durch Tensionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen aus der Dampfdruckkurve extrapoliert. Das Phosphorsulfotrifluorid siedet danach unter Normaldruck bei —52.6 °. Aus denselben Daten läßt sich auch die molekulare Verdampfungswärme der Verbindung errechnen, die 4.73 Cal. beträgt. Der Quotient aus diesem Wert der molekularen Verdampfungswärme und der absoluten Siedetemperatur beträgt 21.4 und folgt damit der Trouton'schen Regel. Das Gas ist daher bei dieser Temperatur als monomolekular anzusehen.

Die Versuche zur Schmelzpunktsbestimmung ergaben keine eindeutigen Resultate. Die Substanz erstarrte offenbar zu einer glasigen Masse, ohne einen scharfen Schmelzpunkt erkennen zu lassen.

Die Dichte des Sulfofluorids unter Normalbedingungen wurde durch Wägung eines bestimmten Gasvolumens bei der Temperatur des schmelzenden Eises und unter verschiedenen Drucken ermittelt. Aus diesen Daten wurde dann die Dichte des Gases bei 0 ° und 760 mm Hg extrapoliert und zu D = 5.358 gefunden. Daraus errechnet sich ein Molekulargewicht von 120.09, während dem einfachen Molekül PSF_3 ein Gewicht von 120.08 zukommt, so daß also das Phosphorsulfotrifluorid in monomolekularer Form vorliegt. Dabei möchte ich darauf hinweisen, daß gas- oder dampfförmige Fluoride ganz allgemein in einfachen Molekülen vorzuliegen pflegen, wenn sie nicht als Additionsverbindungen des Fluorwasserstoffes aufgefaßt werden können. Das letztere ist z. B. bei der Fluorsulfonsäure HSO_3F der Fall, die genau so gut als $HF.SO_3$ angesehen werden kann und der die verdoppelte Molekülgröße zuzuschreiben ist.

Es wurde ferner die Aufnahme des Phosphorsulfofluorids durch Wasser und der Verlauf der dabei eintretenden Hydrolyse näher studiert. Am Anfang wurde schon die merkwürdige Tat-

sache der Selbstentzündlichkeit hervorgehoben, die sicher auf einer verhältnismäßig lockeren Bindung des Schwefels an das stabile PF_3-Molekül beruht, der ja auch beim stärkeren Erhitzen des Gases in elementarer Form irreversibel abgespalten wird. Auf eine ähnliche lockere Bindung zweier Chloratome an das PF_3-Molekül machte schon Poulenc (l. c.) aufmerksam, der fand, daß die von ihm untersuchte Verbindung PF_3Cl_2 schon beim Erwärmen auf 180 ° mit den Metallen Magnesium, Aluminium, Eisen, Nickel, Blei und Zinn unter Bildung von Phosphortrifluorid und den entsprechenden Metallchloriden reagiert. Dieselbe Substanz zeigt ferner ein ausgesprochenes Bestreben, in ein stabiles System überzugehen, denn beim Erhitzen auf 200—250 ° reagieren eine ganze Reihe von Molekülen in sehr komplizierter, bisher noch unbekannter Reaktionsfolge nach dem Schema:

$$5\ PF_3Cl_2 \quad \rightarrow \quad 3\ PF_5 \ + \ 2\ PCl_5,$$

wobei die äußerst stabilen Moleküle des Phosphorpentafluorids und die des weniger beständigen Pentachlorids gebildet werden. Noch ausgeprägter spielt sich eine gleiche Reaktion beim analogen PF_3Br_2 ab, das schon bei 15 ° diese Umsetzung erleidet. Dieses interessante Verhalten der Phosphorfluorhalogenide ist vielleicht auf die übernormale Beanspruchung der Valenzen des fünfwertigen Phosphors durch die drei extrem elektronegativen Fluorliganden zurückzuführen, denn im Gegensatz zu dem PSF_3 stellt das analog zusammengesetzte $PSCl_3$ eine recht stabile Verbindung dar, die in keiner Weise sauerstoffempfindlich ist. Beim Phosphorsulfofluorid dürfte auch das größere Atomvolumen des zweifach negativ geladenen Schwefels (Radius des $S^{--} = 1.74$ Å [3]) eine gewisse Rolle hinsichtlich der Zersetzlichkeit und der Entflammbarkeit spielen, insofern, als das ihm verwandte POF_3 mit dem kleineren, sehr stark zweifach negativ geladenen Sauerstoff (Radius des $O^{--} = 1.32$ Å [3]) bis zu hohen Temperaturen stabil ist und keine Neigung erkennen läßt, diesen Sauerstoff abzuspalten.

---

3. V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII, S. 20, Oslo 1926.

Ich möchte diese Betrachtung kurz dahin zusammenfassen, daß, wenn das stabile, valenzmäßig weitgehend abgesättigte PF_3-Molekül durch die Aufnahme von elektronegativen Atomen von kleinem Volumen vollkommen gesättigt wird, Verbindungen entstehen, die — wie PF_5 und POF_3 — eine beträchtliche Stabilität zeigen. Wenn aber in dasselbe PF_3-Molekül Atome mit größerem Radius und abgeschwächter elektronegativer Natur aufgenommen werden, dann entstehen instabile Verbindungen, welche die zusätzlich gebundenen Liganden leicht abspalten, wobei dann, wie beim PF_3Cl_2, durch Folgereaktionen neue Molekülarten entstehen können (PF_5, PCl_5). Ist aber der abzugebende Ligand oxydabel, dann erfolgt beim Zutritt von Luft Entflammung, weil die Affinität des Sauerstoffs zu diesem quasiatomar vorhandenen Schwefelatom größer ist, als die des nur verhältnismäßig locker gebundenen PF_3-Restes. Ich möchte diesen Reaktionsverlauf rein schematisch durch folgendes Bild andeuten:

$$F_3P\ldots S \xrightarrow{O_2} F_3P\ldots S\ldots O_2 \rightarrow PF_3 + SO_2\,.$$

Die Verbrennungswärme des fast atomar vorhandenen Schwefels leitet dann die Reaktion des Phosphortrifluorids mit überschüssig vorhandenem Sauerstoff ein. Es wäre sicher interessant, das Verhalten des Phosphorselentrifluorids $PSeF_3$ kennenzulernen, das ja eine noch lockerere Bindung zwischen Phosphor und Selen haben muß.

Es interessierte mich nun sehr, ob bei der Hydrolyse des PSF_3-Moleküls zuerst der Schwefel oder ein Fluoratom abgespalten wird. Daß die alten Angaben über eine Hydrolyse zur Orthophosphorsäure oder, in alkalischen Medien, zu Thiophosphorsäure nur den Endzustand betreffen können, war von vornherein einzusehen, denn wir wissen ja, daß eine derartige Reaktion nur über Zwischenstufen verlaufen kann. Ich mußte also als erstes Hydrolysen-Produkt entweder die bereits bekannte Difluorphosphorsäure $H[PO_2F_2]$ [4] nach den Gleichungen

4. W. Lange, Ber. **62** (1929), 786.

$$S : PF_3 + H_2O \rightarrow O : PF_3 + H_2S$$

und $$O : PF_3 + H_2O \rightarrow H[OPF_2O] + HF$$

erwarten, oder nach

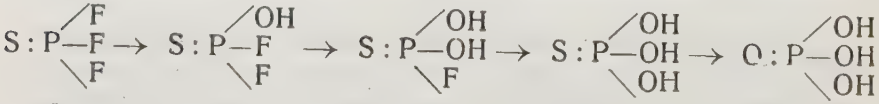
$$S : PF_3 + H_2O \rightarrow H[SPF_2O] + HF$$

die bisher unbekannte Thiodifluorphosphorsäure $H[PSF_2O]$.

Ich stellte nun fest, daß bei der Hydrolyse tatsächlich die Thiofluorosäure entsteht. Während also das Schwefelatom bei der Berührung des Gases mit Sauerstoff sofort reagiert, erweist es sich gegenüber der Einwirkung von Wasser als wesentlich fester gebunden.

Die Thiodifluorphosphorsäure $H[PSF_2O]$ konnte mittels Nitronacetat als schwer lösliches Salz aus der Lösung ausgefällt werden. Dieses Salz wurde umkristallisiert und analysiert. Aus den Analysendaten ergab sich einwandfrei das Vorhandensein der genannten Nitron-Verbindung.

Selbstverständlich bleibt die Hydrolyse nicht bei dieser ersten Stufe stehen, sondern läuft unter Bildung der zweibasischen Thiomonofluorphosphorsäure $H_2[SPO_2F]$ weiter, deren Isolierung mir aber nicht gelang. Diese Säure geht dann in die schon von Thorpe festgestellte Thiophosphorsäure über, welche, wenn nicht in alkalischem Medium gearbeitet wird, schließlich zur Orthophosphorsäure hydrolysiert wird. Man kann also folgendes Reaktionsschema für die Umsetzung genügender Wassermengen mit Phosphorsulfofluorid aufstellen:



oder besser in Koordinationsformeln gefaßt:

$$S:PF_3 \longrightarrow H[SPOF_2] \longrightarrow H_2[SPO_2F] \longrightarrow H_3[SPO_3] \longrightarrow H_3[PO_4].$$

Aus den Formeln dieser Thiofluorosäuren ist zu erkennen, daß die erste Säure dem Perchlorsäure-Typus $H[XA_4]$ oder $H[XA_nB_{4-n}]$ — wobei unter X das Zentralatom zu verstehen ist und n höchstens vier sein darf — angehören kann, so daß daraus einmal die Schwerlöslichkeit des Nitronsalzes verständlich wird, andererseits aber auch ganz allgemein zu erwarten ist, daß

Kationen, die schwerlösliche Perchlorate liefern, auch Thiodifluorphosphate mit ähnlichen Eigenschaften bilden werden. Säuren von diesem Aufbau, die Perchlorat-Eigenschaften besitzen, sind schon bekannt, und zwar — außer der Perchlorsäure selbst — die Borfluorwasserstoffsäure $H[BF_4]$ [5], die Difluorphosphorsäure $H[PO_2F_2]$ [6] und die Fluorsulfonsäure $H[SO_3F]$ [7].

Nach der Formel des zweiten Hydrolysenproduktes, der zweibasischen Säure $H_2[SPO_2F]$, ist zu erwarten, daß diese Verbindung sulfat-ähnliche Eigenschaften besitzt und zum Beispiel auch ein schwer lösliches Silbersalz liefert. Beim Zugeben einer $AgNO_3$-Lösung zum Hydrolysengemisch findet jedoch ein glatter Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff statt, so daß also die Isolierung der neuen Säure über das Silbersalz nicht gelingt. Auch alle anderen Wege, die ich zu diesem Zwecke einschlug, führten leider nicht zum Ziel, denn es wäre die Anwendung eines Kations notwendig, das mit einer Säure vom Sulfat-Typus ein schwer lösliches Salz liefert, ohne aber mit den gleichzeitig vorhandenen Fluor-, Phosphat- und Thiophosphat-Ionen zu reagieren. Bei der Reaktion der $[SPOF_2]'$-Ionen mit Silber-Ionen geht das Anion in einfaches Difluorphosphat $[OPOF_2]'$ über, das, da es ja ebenfals dem Perchlorat-Typus angehört, in Gegenwart von $Ag^{\cdot}$ zwar in Lösung bleibt, wohl aber durch Nitron in Form des ebenfalls schwer löslichen, charakteristischen Salzes gefällt wird.

Praktischer Teil.

Schon bei meinen ersten Versuchen konnte ich beobachten, daß es nicht möglich ist, durch einfache Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Bleifluorid oder ähnlich aufgebaute Substanzen ein wirklich analysenreines Produkt von der Zusammensetzung PSF_3 darzustellen, wie es für chemische und physi-

5. E. Wilke-Dörfurt und G. Balz, Ber. **60** (1927), 115. — Ztschr. anorg. Chemie, **159** (1927), 197.
6. W. Lange, Ber. **62** (1929), 786.
7. W. Lange, Ber. **60** (1927), 962.

kalische Untersuchungen benötigt wird. Beim Erhitzen der Ausgangsmaterialien im Messing-Reaktionsgefäß finden nämlich verschiedene Nebenreaktionen statt, die eine ganze Reihe von anderen, mehr oder weniger flüchtigen Verbindungen liefern. Außerdem entstehen bei der Umsetzung des unreinen Gases mit den Wänden der angesetzten Glasapparatur stets kleine Mengen von Siliciumtetrafluorid. Diese verunreinigenden Gase sind auf chemischem Wege nicht zu entfernen, und sie beeinflussen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Phosphorsulfofluorids ganz wesentlich. Ich war daher gezwungen, durch wiederholte fraktionierte Destillation die Verbindung PSF_3 vollkommen zu reinigen, wobei ich gleichzeitg die außerordentliche Sauerstoff- und Feuchtigkeits-Empfindlichkeit der Verbindung zu berücksichtigen hatte.

Darstellungsversuche.

Ich stellte das Phosphorsulfotrifluorid nach den Angaben von Thorpe durch Erhitzen einer innigen Mischung von P_2S_5 und PbF_2 in einem Messingrohr in einer Stickstoffatmosphäre dar. Das Rohr befand sich im Ölbad, und ich fand, daß die Hauptgasentwicklung bei etwa 225 ° Badtemperatur erfolgte.

Das als Reaktionsprodukt entweichende Gas wurde durch Abkühlung mit fester Kohlensäure und Toluol in einem geeigneten Kondensationsgefäß (Abb. 1, A) verflüssigt. Nach dem Fraktionieren dieses Kondensates in ein zweites Gefäß wurde beobachtet, daß auch bei einer nun folgenden Verdampfung kein einheitlicher Siedepunkt zu messen war. Ließ ich dieses Gas an die Luft entweichen, so brannte es ruhig mit blaßgelber Flamme, deren Temperatur etwas über 360 ° lag. Die Dämpfe der zweimal destillierten Verbindung griffen das Glas der Durchleitungsröhren langsam an, und es erfolgten immer Schwefelausscheidungen. Das Gas war also noch unrein.

Um ein einheitliches Produkt zu gewinnen, wurde als Ausgangsstoff das Phosphorsulfotrichlorid $PSCl_3$ benutzt, das aus PCl_3 und kristallisiertem Schwefel im geschlossenen Rohr hergestellt wurde und das durch Umsetzung mit Fluoriden unter milden Reaktionsbedingungen das PSF_3 ergeben sollte. Für diese Reaktion wurde folgende einfache Apparatur zusammengesetzt:

Die Reaktionspartner wurden in einen mit Stickstoff gefüllten Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler gebracht. Das obere Ende des Kühlers wurde mit einem zweimal durchbohrten Gummistopfen geschlossen, durch dessen Bohrungen ein N_2-Einleitungsrohr, das bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reichte, und ein Ableitungsrohr eingeführt wurden. Der Reaktionskolben wurde in einem erhitzten Glyzerinbad unterhalb von 125 °, dem Siedepunkt des $PSCl_3$, gehalten. Die mit dem Stickstoff entweichenden Gase wurden durch ein mit fester Kohlensäure und Toluol abgekühltes Kondensationsgefäß geleitet, in dem sich das PSF_3 verdichten sollte.

Bei diesen Umsetzungen habe ich folgendes beobachtet: Mit trockenem Ammoniumfluorid reagiert das $PSCl_3$ sehr heftig, und es entstehen durch Nebenreaktionen beträchtliche Mengen von Fluorwasserstoff, welche die Glasgefäße stark verätzen; mit trockenem Kalium- bzw. Natriumfluorid verläuft die Reaktion nur unvollständig, so daß die Umsetzung des $PSCl_3$ mit Alkali- und Ammoniumfluoriden nach

$$PSCl_3 + 3\,Me^{I}F = PSF_3 + 3\,Me^{I}Cl$$

für die Darstellung des reinen PSF_3 kaum in Betracht kommen kann. Das $PSCl_3$ reagiert mit Arsentrifluorid kaum; die beiden Flüssigkeiten mischen sich nicht miteinander und lassen an der Berührungszone nur eine schwache Umsetzung erkennen. Am besten und mit guter Ausbeute an PSF_3 reagiert das Phosphorsulfochlorid mit geschmolzenem Antimontrifluorid und zwar in Gegenwart von Antimonpentachlorid, das die Rolle eines Überträgers spielt. Diese letzte Reaktion gibt allerdings ebenfalls Nebenprodukte; im Darstellungsgefäß bleiben größere Mengen von Antimontrisulfid zurück, die aus einer Umsetzung des Schwefelatoms aus dem $PSCl_3$ mit dem SbF_3 herrühren.

Die Verwendung des Phosphorsulfochlorids als Ausgangsstoff zur Darstellung des Fluorids hatte den Nachteil, daß selbst nach wiederholtem Fraktionieren der Verbindung immer noch analytisch faßbare Mengen von Verunreinigungen vorhanden waren.

Ich kehrte daher wieder zur Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit Bleifluorid zurück. Um die Bildung eines reineren

Reaktionsproduktes zu erzielen, habe ich das Pentasulfid aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Da aber das P_2S_5 in dieser Form sehr voluminös war, verlief die Reaktion wesentlich heftiger, so daß die Reinheit des Gases durch die eintretende thermische Zersetzung litt.

Meine Versuchsreihen führten mich schließlich zu dem Ergebnis, daß die einzige brauchbare Darstellungsmethode zur Gewinnung des PSF_3 die Einwirkung von P_2S_5 auf PbF_2 nach Thorpe ist. Das P_2S_5 muß jedesmal frisch aus scharf getrocknetem rotem Phosphor und kristallisiertem Schwefel hergestellt werden (keineswegs darf man ein käufliches Präparat benutzen), und das Bleifluorid ist kurz vor der Reaktion im Platintiegel zu schmelzen, um das Bleifluorid-Fluorhydrat zu zerstören. Die Zerkleinerung dieser Ausgangsmaterialien darf nur unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit erfolgen.

Beschreibung der Apparatur.

Das Reaktionsgemisch, aus frisch hergestelltem P_2S_5 (35 g) und fein zerstoßenem, geschmolzenem PbF_2 (etwa 120 g), wurde stets in einem etwa 40 cm langen und 5 cm breiten Messingrohr, das sich in einem Ölbad befand, bis höchstens auf 250 ° erhitzt. Das Rohr wurde durch einen zweimal durchbohrten Gummistopfen gasdicht verschlossen, der mit zwei Bleirohren für die Stickstoffeinleitung bzw. Gasableitung versehen war. Durch Analysen stellte ich fest, daß der von mir benutzte Bomben-Stickstoff beträchtliche Mengen Sauerstoff (bis zu 3.2 %) enthielt. Um diesen Sauerstoff, der sich mit dem Phosphorsulfofluorid umgesetzt hätte, quantitativ zu entfernen, wurde der Stickstoff zuerst mittels einer Jenaer Sinterplatte durch eine große Waschflasche mit alkalischer Natriumhyposulfit-Lösung der üblichen Konzentration und dann nach Waschen und Trocknen über erhitztes blankes Kupfer geleitet. Das reduzierte Kupfer befand sich in einem Duran-Glasrohr, das durch einen aufgewickelten Widerstandsdraht während der Stickstoff-Entnahme bei beginnender Rotglut gehalten wurde, wobei der von der alkalischen $Na_2S_2O_4$-Lösung nicht aufgenommene Sauerstoffrest vom blanken Kupfer vollkommen gebunden wurde.

Durch einen mit Phosphorpentoxyd und Glasperlen gefüllten Turm wurden auch die letzten Spuren von Feuchtigkeit entfernt.

Die aus dem Messing-Reaktionsgefäß entweichenden Dämpfe wurden zuerst durch eine trockene Waschflasche geleitet, die einmal als Staubabscheider diente, in der aber auch schon durch Nebenreaktionen entstandene flüssige Produkte zurückblieben. Diese Flasche war mit dem ersten Kondensationsgefäß durch einen Dreiweghahn verbunden. Beim Verdrängen der Luft aus dem Reaktionsgefäß und beim Erwärmen bis auf etwa 180 ° wurden durch den dritten Weg dieses Hahnes die Gase in die Luft gelassen; bis zu dieser Temperatur fand noch keine merkliche Entwicklung von PSF_3 statt. Diese ersten Abgase enthielten stets kleine Mengen von Schwefelwasserstoff, der aus der Reaktion zwischen den in das Entwicklungsgefäß hineingelangten unvermeidlichen Feuchtigkeitsspuren und dem Phosphorpentasulfid herstammte. Sobald beim Austritt dieser Gase an die Luft weiße Dämpfe sichtbar wurden, die aus der Oxydation des bereits in kleinen Mengen gebildeten PSF_3 stammten, wurde die Verbindung mit dem ersten — mit Stickstoff gefüllten — Kondensationsgefäß hergestellt, das durch eine CO_2-Toluol-Mischung gekühlt war. Das Gas verdichtete sich nun bei dieser Temperatur vollkommen. Diese Flüssigkeit war aber noch nicht rein, denn es schwebten in ihr Spuren eines gelben Stoffes, der vom Staubabscheider nicht ganz zurückgehalten worden war. Nun wurde die Verbindung mit dem Messing - Reaktionsrohr durch den Dreiweghahn unterbrochen. Die Flüssigkeit wurde einige Zeit durch Anwendung verminderten Druckes im schwachen Sieden gehalten, bis aller Stickstoff durch PSF_3 verdrängt war und die Flüssigkeit sich um ein Viertel vermindert hatte, und dann wurde sie nach dem Entfernen der Kältemischung in ein zweites angeschmolzenes Kondensationsgefäß hineindestilliert, wobei ein kleiner Teil der Flüssigkeit im ersten Gefäß zurückbleiben mußte. Die Ausbeute an PSF_3 schwankt etwas mit der Dauer des Erhitzens des Reaktionsgemisches. Wenn man die Geschwindigkeit des Erhitzens in der Art regelt, daß die Badtemperatur innerhalb von $1^1/_2$ Stunden 250 ° erreicht hat, so bekommt man aus den gewöhnlich verwendeten

Mengen von 35 g P_2S_5 und 120 g PbF_2 in der ersten Vorlage etwa 11 ccm des verflüssigten Gases. Wie ich durch wiederholte Analysen feststellen konnte, erhält man ein analysenreines Produkt, wenn hauptsächlich als Vorlauf der Destillation, aber auch etwas als Nachlauf, so viel von dem Gas verloren gegeben wird, daß das Flüssigkeitsvolumen nach der zweiten Destillation ungefähr 7.5 ccm beträgt.

Bei dieser zweiten Destillation bekam man ein wasserklares, farbloses, stark lichtbrechendes Produkt. Das so erhaltene Destillat wurde für die weitere Untersuchung in die sorgfältig verblasene hochevakuierte Apparatur (Abb. 1) hineindestilliert, wobei man immer einen ansehnlichen Vorlauf und den Rest verloren gab. Die zusammengeschmolzene Glasapparatur ließ sich durch eine Quecksilberdampfstrahlpumpe bis auf 1/1000 mm Hg evakuieren und hielt das hohe Vakuum ausgezeichnet. Sie war so gestaltet, daß beliebige einzelne Teile durch Hähne abgesperrt und währenddessen andere hochevakuiert werden konnten.

Siedepunkts-Bestimmung.

Um den Siedepunkt des Phosphorsulfofluorids zu ermitteln, wurden Tensionsmessungen der verflüssigten Substanz mit einem Hg-Manometer bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt und durch Extrapolation aus der Dampfdruckkurve, welche diese Punkte verbindet, die Temperatur, bei der die Tension der Flüssigkeit den Wert von 760 mm Hg erreicht, entnommen.

Zur Durchführung dieser Tensionsmessungen wurde die schon dreimal fraktionierte Substanz in das erste Kondensationsgefäß der Apparatur hineindestilliert, dort durch Schließen der Hähne abgesperrt und dann der übrige Teil der Apparatur hochevakuiert. Darauf wurde die Flüssigkeit durch Hineindestillieren in die Gefäße d, f und g (Abb. 1) in drei Fraktionen zerlegt, von denen jede für sich zur Untersuchung kam. Die Kondensationsgefäße, in denen sich Phosphorsulfofluorid befand, mußten natürlich dauernd gekühlt werden. Ich benutzte enghalsige Dewar-Gefäße, wie man sie für Thermosflaschen herstellt.

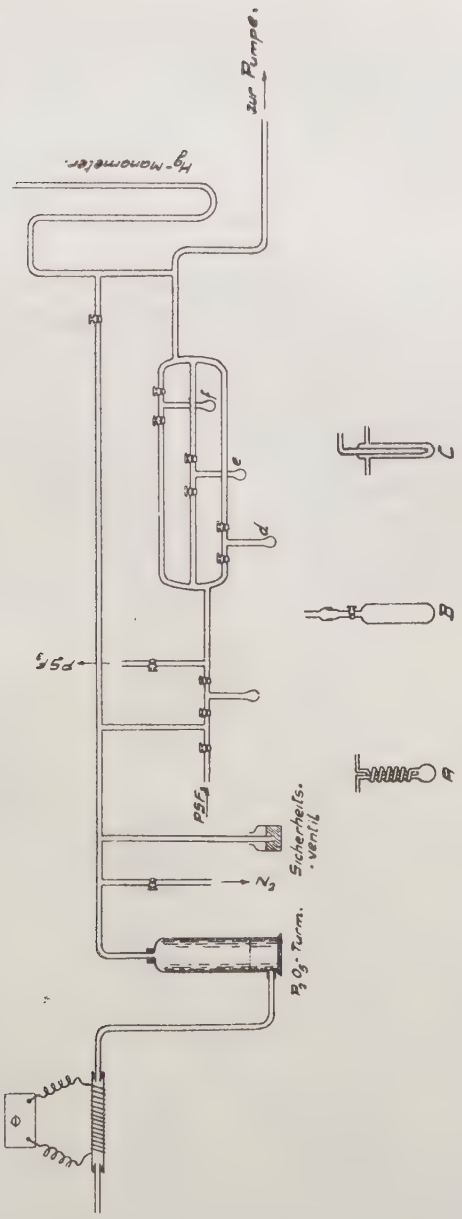


Fig. 1. Schema der Apparatur.

Zuerst wurden Tensionsmessungen mit der Flüssigkeit der ersten, am niedrigsten siedenden Fraktion ausgeführt. Durch geeignete Mischung von fester Kohlensäure mit Toluol wurden in Dewar-Gefäßen Bäder von konstanten Temperaturen hergestellt, in welche die Kolben mit der Flüssigkeit zum Ausgleich der Temperatur mindestens 15 Min. lang eingetaucht wurden. Nachdem ich mich von der Konstanz der Temperatur überzeugt hatte, wurde durch Öffnen des Hahnes eine Verbindung zwischen Substanz und vorher hochevakuiertem Hg-Manometer geschaffen und der bei der eingestellten Temperatur herrschende Dampfdruck bis zur endgültigen Einstellung gemessen. Nachdem diese Messungen bei verschiedenen Temperaturen und für alle drei Fraktionen ausgeführt worden waren, wurden die Punkte in ein Druck-Temperatur-Koordinatensystem eingetragen und die Kurven gezeichnet (Abb. 2). Die Punkte der zweiten und dritten Fraktion liegen auf der gleichen Kurve, die beiden Flüssigkeiten sind also in den Dampfdrucken identisch. Durch Extrapolation errechnet sich für die Verbindung PSF_3 als Siedepunkt: — 52.6 °.

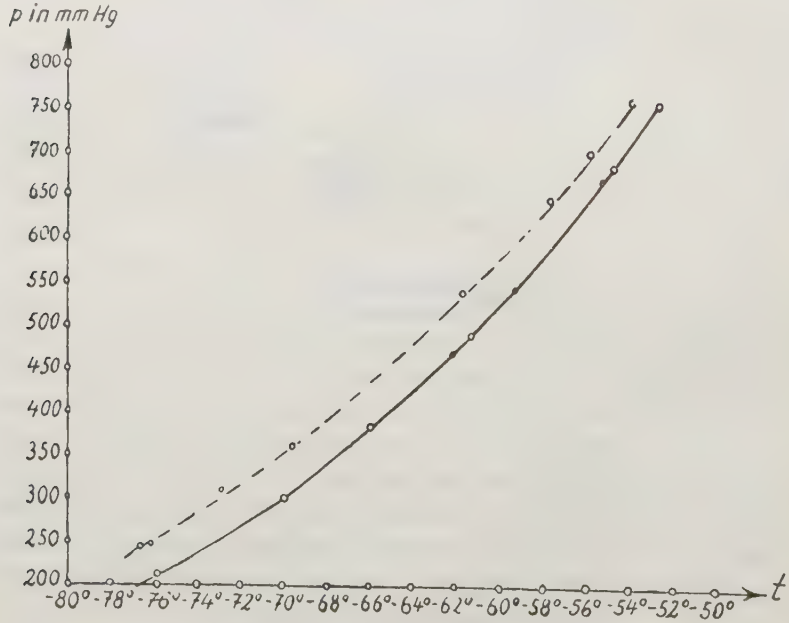


Fig. 2. Siedepunktskurve von PSF_3.

Die Kurve der ersten Fraktion weicht etwas von den anderen ab; es errechnet sich ein um etwa 1.5 ° niedrigerer Siedepunkt. Das kommt daher, weil alle anderer Gase, die das PSF_3 verunreinigen könnten, wie zum Beispiel H_2S, SiF_4, PF_3 u. a., einen niedrigeren Siedepunkt haben und sich daher in der am tiefsten siedenden Fraktion anreichern mußten.

Tabelle 1.

Tensionsmessungen an Phosphorsulfofluorid.

Temperatur	Barometerstand (corr.) in mm Hg	abgel. Druck im off. Hg-Manom. (corr.) in mm Hg	Tension (corr.) in mg Hg
1. Fraktion:			
—76.8 °	759.0	516.6	242.4
—76.3 °	759.0	513.8	245.2
—72.8 °	758.9	451.5	307.4
—69.6 °	758.9	400.0	358.9
—61.7 °	758.9	219.2	539.7
—60.3 °	758.9	185.1	573.8
—57.8 °	758.9	114.6	644.3
—55.8 °	758.9	2.8	756.1
2. Fraktion:			
—75.8 °	758.0	539.3	218.7
—70.05 °	758.0	453.0	305.0
—66.0 °	758.0	375.9	382.1
—62.2 °	757.7	288.6	469.1
—59.3 °	758.0	216.5	541.5
—55.3 °	757.7	91.0	666.7
—52.7 °	757.7	1.5	756.2
3. Fraktion:			
—75.8 °	756.0	542.8	213.2
—69.9 °	756.0	456.3	299.7
—65.9 °	756.0	373.6	382.4
—61.3 °	756.0	266.7	489.3
—54.8 °	755.7	81.5	674.2
—52.8 °	755.7	1.8	753.9

Verdampfungswärme des PSF_3.

Die experimentell gefundenen Werte der Dampfdruckkurve des Phosphorsulfofluorids kann man in bekannter Weise zur Berechnung seiner Verdampfungswärme benutzen. Aus der integrierten Form der Clausius-Clapeyronschen Gleichung:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

wobei λ die molekulare Verdampfungswärme, p den Druck, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeuten, ist zu ersehen, daß zwischen dem Logarithmus des Druckes und dem reziproken Wert der absoluten Temperatur eine lineare Funktion besteht. Aus der in einem [log p / rez. Wert der abs. Temperatur] — Koordinatensystem gezeichneten Linie (Abb. 3) läßt sich für zwei beliebige Punkte A und B die Verdampfungswärme ganz einfach errechnen.

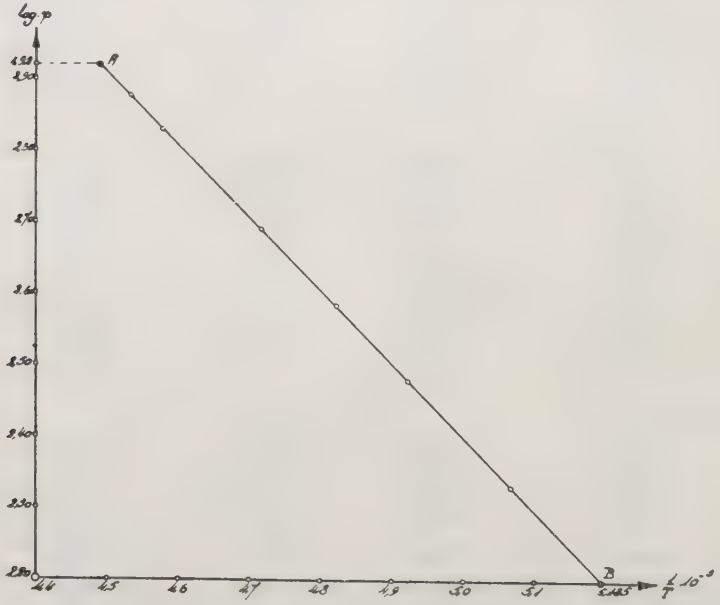


Fig. 3. Dampfdruckkurve von PSF_3.

Punkt A: $\log p_2 = 2.92$; $1/T_2 = 0.00449$ $(T_2 = 222.72)$

Punkt B: $\log p_1 = 2.20$; $1/T_1 = 0.005185$ $(T_1 = 192.86)$

PSF_3: molekulare Verdampfungswärme = 4.73 Cal.

(PSF_3: Mol. Gew. = 120.08)

Verdampfungswärme pro Gramm = 39.4 cal.

Dieser Wert der molekularen Verdampfungswärme (4.73 Cal), dividiert durch die absolute Siedetemperatur (220.6 °), ergibt die Konstante 21.4, so daß nach der Trouton schen Regel das PSF_3 monomolekular vorliegt.

Analysen.

Nachdem die Dampfdrucke des Phosphorsulfotrifluorids bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden waren, wurde ein Kondensationsgefäß abgesprengt und statt dessen zwei Glaskugeln, die mit Hähnen versehen waren, angeblasen. Die Kugeln und derjenige Teil der Apparatur, der mit diesen in Verbindung stand, wurden hochevakuiert. Aus der in einem Kondensationsgefäß befindlichen verflüssigten Substanz wurden dann die Kugeln mit gasförmigem PSF_3 gefüllt. Nach darauffolgendem Absprengen von der Apparatur wurden sie gewogen.

Zur Analyse wurde das Gas in verdünntem, wäßrigem Alkalihydroxyd aufgelöst. In einem Teil dieser Lösung wurde der Phosphor mittels Brom zur Orthophosphorsäure oxydiert, als Molybdat gefällt und nach schwachem Glühen als $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ gewogen. Die Oxydation des vorhandenen Schwefels gestaltete sich viel schwieriger. Als geeignetes Oxydationsmittel bewährte sich vor allem eine ammoniakalische Wasserstoffperoxyd-Lösung. Die entstandene Schwefelsäure wurde wie üblich mittels Bariumchlorid ausgefällt und als $BaSO_4$ gewogen.

0.2869 g Sbst.: 1.7224 g $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3 \times 2.5$; 0.2208 g $BaSO_4 \times 2.5$.

PSF_3: ber. P 25.83 %, S 26.70 %,
gef. P 25.88 %, S 26.43 %.

In allen der zahlreich ausgeführten Analysen wurden für Phosphor fast theoretische Werte gefunden.

Dichte-Bestimmung.

Die Dichte des Phosphorsulfotrifluorids wurde wie folgt bestimmt: An die Glasapparatur wurde ein Normalschliff angeschmolzen, an den ein mit Hahn versehener Glaskolben von 279.95 ccm Inhalt angesetzt werden konnte (Abb. 1, B). Bei der konstanten Temperatur des schmelzenden Eises wurde der vorher evakuierte Kolben unter verschiedenen, am Manometer exakt abgelesenen Drucken mit dem Gas gefüllt, verschlossen und bei Zimmertemperatur gewogen. Diese Werte wurden in ein Druck/Gewicht-Koordinatensystem eingetragen und aus der gezeichneten Kurve (Abb. 4) das Gewicht abgelesen, welches das Gas bei 760 mm Druck und 0 ° in diesem Kolben hatte.

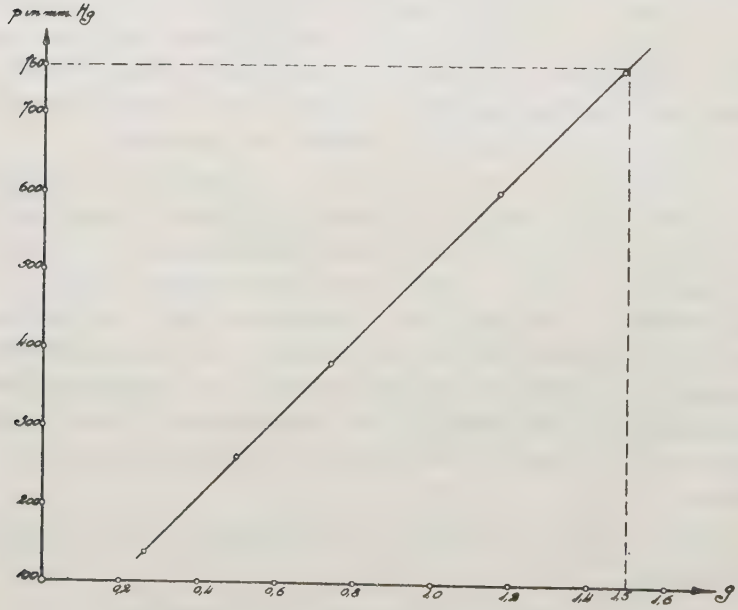


Fig. 4. Dichtekurve.

Tabelle 2.

Gewicht von 279.95 ccm Phosphorsulfofluorid bei verschiedenen Drucken.

Barometerstand (corr.) in mm Hg	abgel. Druck (corr.) im off. Hg-Manom. in mm Hg	herrsch. Druck (corr.) in mm Hg	Gewicht
754.8	615.3	139.5	0.2627 g
755.0	491.7	263.3	0.5031 g
754.2	369.4	384.8	0.7407 g
753.8	153.9	599.9	1.1700 g
753.3	+1.2	755.5	1.4864 g

Aus diesen Daten kann die Dichte des gasförmigen PSF_3 bei 0 ° und 760 mm Hg zu 5.358 entnommen werden; die theoretisch errechnete (Mol. Gew. von PSF_3 = 120.08) beträgt 5.357.

Auch bei 0 ° liegt das Phosphorsulfofluorid demnach in einfachen Molekülen vor.

Schmelzpunktsbestimmung.

Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde ein geeignetes Gefäß an die Apparatur angeblasen. Es hatte eine zylindrische Form und trug zwei seitliche Rohre. In das obere verschlossene Ende wurde ein drittes Rohr eingesetzt, das unten zur Spitze ausgezogen war (Abb. 1, C). In diesem Gefäß sollte die Substanz durch sehr starke Abkühlung erstarren. Dann sollte das zur Spitze ausgezogene Rohr mit der Stickstoffleitung und einem empfindlichen Manometer verbunden werden. Bei vorsichtigem, sehr langsamem Erwärmen sollte dann die Temperatur gemessen werden, bei der die ersten N_2-Blasen durch die schmelzende Substanz hindurchperlen konnten. Bei der Durchführung des Versuches wurde das Gefäß in einem Bad von flüssiger Luft und Alkohol gehalten.

Die Schmelzpunktsbestimmung scheiterte aber daran, daß die Flüssigkeit beim Erstarren in eine glasige Masse überging, die beim Auftauen erst weich und dann zähflüssig wurde und keinen eindeutigen Schmelzpunkt erkennen ließ.

Hydrolyse des Phosphorsulfotrifluorids.

Wie im theoretischen Teil ausführlich berichtet wurde, wird das Gas von Wasser und verdünnter Alkalilösung unter mehr oder weniger weitgehender Hydrolyse aufgenommen. Die Endprodukte dieser Hydrolyse sind die Ortho- bzw. Thiophosphorsäure, gemäß den von Thorpe aufgestellten Gleichungen:

I. $PSF_3 + 4\,H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 3\,HF + H_2S$,

II. $PSF_3 + 6\,NaOH \longrightarrow Na_3PSO_3 + 3\,NaF + 3\,H_2O$.

Poulenc erwähnte diese Absorption des Gases von Wasser nach Gleichung (I) ebenfalls, und aus der quantitativen Bestimmung des entstandenen Schwefelwasserstoffs errechnete er die vorhandene PSF_3-Menge.

Zum Studium des Hydrolysen-Verlaufs wurde das Gas in einer Glaskugel (wie bei der Analyse des PSF_3) gewogen und der Inhalt der Kugel mit einer Alkalilösung von berechnetem, äquivalentem Hydroxydgehalt in Berührung gebracht. Die Absorption des Gases erfolgte nicht sehr schnell. Die gewonnene Lösung reagierte nach der vollständigen Aufnahme des Gases immer noch alkalisch, so daß die theoretisch für die Hydrolyse des Gases nach Gleichung (II) berechnete Menge Alkalilösung nicht verbraucht worden war, woraus folgt, daß die Hydrolyse nicht sofort vollständig verläuft. Das Hydrolysenprodukt gab mit Natriumnitroprussid-Lösung die charakteristische Reaktion der S''-Ionen; durch Zugabe einer Ag_2SO_4-Aufschlämmung wurde das vorhandene $[PSOF_2]'$-Ion durch Abspaltung des Schwefels als Ag_2S in das Difluorphosphat-Ion $[PO_2F_2]'$ übergeführt, welches mit Nitronacetat als schwer lösliches Salz isoliert und identifiziert werden konnte. Diese Difluorphosphat-Ionen wurden durch Kochen mit HNO_3 schließlich zu Orthophosphat-Ionen hydrolysiert, welche durch ihre charakteristische Molybdat-Fällung nachgewiesen werden konnten.

Die bei der Hydrolyse des PSF_3 erhaltene Lösung gab gleich nach der Darstellung mit Nitronacetat einen schwer löslichen kristallinen Niederschlag, der durch Analyse einwandfrei als das Nitronsalz der bis jetzt unbekannten Thiodifluorphosphorsäure $H[PSOF_2]$ erkannt werden konnte. Dadurch wurde das erste Produkt der Hydrolyse des PSF_3 festgestellt.

Die Hydrolyse des Phosphorsulfotrifluorids verläuft also zuerst durch stufenweisen Umtausch der Fluoratome durch Hydroxylgruppen, und erst nachdem alle Fluoratome ersetzt und die Monothiophosphorsäure gebildet worden ist, wird auch das Schwefelatom, wenn nicht in alkalischen Medien gearbeitet wird, durch Sauerstoff ersetzt, unter Bildung von Orthophosphorsäure und Schwefelwasserstoff. Die Hydrolyse verläuft danach nach folgendem Schema:

$$S:P(F)_3 \rightarrow S:P(OH)F_2 \rightarrow S:P(OH)_2F \rightarrow S:P(OH)_3 \rightarrow O:P(OH)_3$$

Nitron-thiodifluorophosphat.

Durch Zugabe von Nitron (als Acetat gelöst) in eine schwach essigsauer gemachte wäßrige Lösung von PSF_3 entstand ein schwer lösliches, farbloses Salz, das — nach dem Abkühlen der Lösung in Eis — filtriert wurde. Aus 0.1406 g PSF_3 bekam man 0.3774 g des schwer löslichen Produktes. Die Ausbeute an diesem Nitron-thiodifluorophosphat blieb um 25 % hinter der theoretisch berechneten zurück, denn die Hydrolyse blieb nicht auf dieser Hydrolysenstufe stehen, sondern sie lief weiter unter Bildung der Thiomonofluorwasserstoffsäure $H_2[SPO_2F]$ und der Thiophosphorsäure $H[SPO_3]$, welche, wie aus ihrem Aufbau zu erwarten war, mit Nitron lösliche Salze bilden mußten.

Das Nitronsalz ließ sich leicht aus siedendem Wasser umkristallisieren und erschien dann in dicken, rhombischen Tafeln, die zumeist hemimorph ausgebildet waren. Das Salz schmolz unter vorhergehendem Sintern bei 225.8 ° (uncorr.). Sein Mischschmelzpunkt mit Nitron-phosphorhexafluorid lag bei 224.8 °, während Nitron.HPF_6 für sich allein bei 233.5 ° schmilzt.

Das $[POSF_2]'$-Ion erwies sich als recht stabil, erst durch höhere Wasserstoffionenkonzentration wurde es langsam unter Entwicklung von H_2S zerstört.

Nitronsalz: 13.834 mg Sbst.: 63.180 mg $(NH_4)_3PO_4 . 12\ MoO_3$; 12.201 mg Sbst.: 7.045 mg $BaSO_4$; 5.029 mg Sbst.: 10.300 mg CO_2, 1.860 mg H_2O; 3.298 mg Sbst.: 0.369 ccm N_2 (23 °, 757 mm Hg).

$C_{20}H_{16}N_4 . HSPOF_2$:

Ber. C 55.78 %, H 3.98 %, N 13.02 %, P 7.21 %, S 7.45 %.

gef. C 55.88 %, H 4.13 %, N 12.73 %, P 7.87 %, S 7.93 %.

Löslichkeit in Wasser von 12 °: 40 ccm der gesättigten Lösung enthielten 0.0087 g des Salzes.

Löslichkeit bei 12 ° = 0.2175 g/L = 0.0005 Mol/L.

Lebenslauf.

Ich wurde am 15. März 1908 als Sohn des Kaufmanns Johannis Askitopoulos († 1917) und seiner Ehefrau Rosa geb. Johannides († 1916) in Athen geboren. Schon mit 5 Jahren kam ich in die Volksschule und besuchte anschließend das IV. Staatliche Gymnasium in Athen. Mein Abiturium bestand ich 1924 und studierte dann vom Oktober desselben Jahres ab 4 Jahre an der Nationalen und Capodistrischen Universität zu Athen Chemie. Meine Diplomprüfung bestand ich 1928, und später erlangte ich die Doktorwürde der physikalisch-mathematischen Wissenschaften. Von 1928 bis 1931 bekleidete ich die Stellung eines beamteten Assistenten am Chemischen Institut der Universität zu Athen.

Vom Oktober 1931 ab setzte ich mein Studium an der Universität Berlin fort, wo ich hauptsächlich die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten Bodenstein, Freundlich, Günther, Hahn, Lange, Ohle, Schlenk, Spranger, Thilo, Tiede, Wolf besuchte. Während meines Studiums in Berlin habe ich das analytische und das physikalisch-chemische Praktikum durchgeführt und das 1. und 2. Verbandsexamen mit Erfolg abgelegt.

Die vorliegenden Arbeiten sind im Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom Juni 1933 bis zum August 1935 auf Anregung und unter Leitung des Herrn Dozenten Dr. Willy Lange ausgeführt worden, der mir stets die liebenswürdigste Förderung und Unterstützung gewährte.